

**Experimentelle Bestimmung und modellmäßige
Berechnung der Frequenzen gekoppelter
Schwingungen von OH/OH - , OD/OD - und
OH/OD - Doppelzentren in Cu - dotierten
ZnO Einkristallen**

von
Franz Georg Gärtner
aus
Bad Neustadt/Saale



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**Experimentelle Bestimmung und modellmäßige
Berechnung der Frequenzen gekoppelter
Schwingungen von OH/OH - , OD/OD - und
OH/OD - Doppelzentren in Cu - dotierten
ZnO Einkristallen**

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von
Franz Georg Gärtner
aus
Bad Neustadt/Saale



Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fachbereichen der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 20.Juli 1977

Vorsitzender der Promotionskommission:	Professor Dr.E.Schweizer
Erstberichterstatter:	Professor Dr.E.Mollwo
Zweitberichterstatter:	Wiss.Rat Dr.H.Ruder

Inhaltsverzeichnis

Seite

1. Einleitung	1
2. Präparation der Kristalle	3
3. Apparatur	5
4. Messungen	9
4.1 Absorptionsmessungen an $\text{ZnO}:\text{Cu}:\text{H}$ und $\text{ZnO}:\text{Cu}:\text{D}$	
4.1.1 Braunfärbung	9
4.1.2 Messungen an den Hauptbanden	15
4.1.2.1 Energetische Lage der Maxima der Hauptbanden als Funktion der Temperatur	17
4.1.2.2 Halbwertsbreiten der Haupt- banden als Funktion der Temperatur	19
4.1.2.3 Fläche der Hauptbanden als Funktion der Temperatur	22
4.1.3 Messungen an den Nebenbanden	25
4.1.4 Absorptionskonstanten als Funktion der Störstellenkonzentration	
4.2 Ramanmessungen an $\text{ZnO}:\text{Cu}:\text{H}:\text{D}$	34
5. Modelle	38
5.1 Modell der Hauptbande	40
5.1.1 Zuordnung	40
5.1.2 Mikroskopische Struktur	54
5.1.3 Zusammenfassung des Modells der Hauptbande	65
5.2 Modell der Nebenbanden	66
5.2.1 Entwicklung	66
5.2.2 Mathematische Durchführung	81
5.2.3 Ergebnisse	97
5.2.3.1 qualitativ	97
5.2.3.2 quantitativ	104
5.2.3.3 optimal	109

5.2.3.3 a)	Berechnung des Spektrums der Nebenbanden für den Fall der Wasserstoffdotie- rung	110
5.2.3.3 b)	Berechnung des Spektrums der Nebenbanden für den Fall der Deuteriumdotie- rung	119
5.2.3.3 c)	Berechnung des Spektrums der Nebenbanden für den Fall der gemischten Dotie- rung	124
5.2.4	Zusammenfassung des Modells der Nebenbanden	130
6.	Gesamtzusammenfassung	133
7.	Literaturverzeichnis	134

1. Einleitung

Die Untersuchung dotierter Einkristalle stellt eines der zentralen Probleme der Festkörperphysik dar.

Die Mehrzahl aller physikalischen Modelle, die die Beschreibung der Störstellen als Ziel haben, gehen von der Annahme aus, daß die Störstellen als Monozentren im Kristall eingebaut sind. Diese Annahme ist sicher nicht in allen Fällen gerechtfertigt, wie folgende Beobachtungen zum Beispiel an ZnO zeigt:

Einkristallines ZnO besitzt nach der Züchtung eine Elektronenbeweglichkeit von $200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und eine Leitfähigkeit von $2 \cdot 10^{-2} (\Omega \text{cm})^{-1}$ (1). Daraus errechnet sich die Konzentration der elektrisch aktiven Störstellen zu $\approx 10^{15} \text{ Atome/cm}^3$. Die chemisch bestimmte Fremdstörstellenkonzentration dagegen beträgt $\approx 10^{17} \text{ Atome/cm}^3$ (2). Vermutlich liegt also ZnO nach der Züchtung in einem kompensierten Zustand vor und es ist sehr wahrscheinlich, daß auf Grund der Coulombwechselwirkung Donator-Akzeptor Paare schon in nicht absichtlich dotiertem ZnO existieren.

Die Bildungswahrscheinlichkeit für Störstellenpaare wächst mit steigender Fremdstörstellenkonzentration. Speziell zeigt kupferdotiertes ZnO für Kupferkonzentrationen größer $10^{17} \text{ Atome/cm}^3$ eine Abnahme der Leitfähigkeit umgekehrt proportional zum Quadrat der Kupferkonzentration (3,4,5), was durch die Annahme von Cu-Cu Assoziaten, die als Einfachakzeptoren wirken, erklärt wird. Elektronenspinresonanzmessungen (ESR Messungen) bestätigen die Existenz von Cu-Cu Assoziaten in ZnO und machen eine Bestimmung ihrer mikroskopischen Struktur möglich (6,7). Die Konzentration der Cu Assoziate beträgt etwa 1% der Konzentration der isolierten Kupferstörstelle, die auf Grund von IR Absorptions-, ESR- und Lumineszenzmessungen als ein Cu^{++} Störatom auf Zn Platz identifiziert wurde ((8) bis (16)).

Wird kupferdotiertes ZnO nachträglich mit Wasserstoff dotiert (ZnO:Cu:H), so beobachtet man im Spektralgebiet um $3,1 \mu$ ein Absorptionslinienspektrum (17). Eine der 19 Absorptionsbanden dominiert hinsichtlich ihrer Absorptionskonstanten ("Hauptbande"). Die anderen Absorptionsbanden liegen auf der hochenergetischen Seite der Hauptbande und besitzen Absorptionskonstanten, die

etwa um den Faktor 100 kleiner sind als die der Hauptbande ("Nebenbanden"). Der Hauptbande kann die ionische Grundschiwingung eines OH Komplexes zugeordnet werden, der auf Grund der ladungskompensierenden Wirkung der isolierten Cu^+ -Störstelle gebildet wird (17). Da das Spektrum der Nebenbanden für Kupferkonzentration kleiner als 10^{17} Atome/cm³ nicht beobachtet wird und die Existenz von Cu-Cu Assoziaten bewiesen ist (5,6,7), ist zu vermuten, daß das Spektrum der Nebenbande eine Folge von Cu-Cu Assoziaten ist. Weiterführende Messungen an diesem ionischen Linienspektrum sind aus folgenden Gründen von physikalischem Interesse:

Wird die Wasserstoffstörstelle durch die Deuteriumstörstelle (ZnO:Cu:D) ersetzt, so erwartet man in Analogie zur Wasserstoffdotierung eine infrarot aktive Grundschiwingung eines OD Komplexes bei etwa $4,2\mu$, was einer Energieverschiebung proportional zur Wurzel aus dem Verhältnis der reduzierten Massen von OD und OH entspricht. Auf Grund der einfachen Präparationsmethoden ist ferner eine "gemischte Dotierung", d.h. eine gleichzeitige Dotierung mit H und D möglich (ZnO:Cu:H:D). Falls den Nebenbanden ebenfalls ionische Schwingungen entsprechen, erwartet man deshalb an den 3 Systemen ZnO:Cu:H , ZnO:Cu:D und ZnO:Cu:H:D je ein Nebenbandenspektrum. Da Wasserstoff und Deuterium zwei Isotope sind, die maximal unterschiedliche Masse besitzen, sollten die 3 Nebenbandenspektren deutlich isotopieverschoben sein und Rückschlüsse auf die Natur der Nebenbanden zulassen.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist deshalb:

- a) Reproduzierung des ionischen Absorptionslinienspektrums an ZnO:Cu:H
- b) Präparation der Systeme ZnO:Cu:D und ZnO:Cu:H:D und vergleichende Messung deren ionischen Absorptionsspektren.
- c) Entwicklung, mathematische Durchführung und Prüfung eines physikalischen Modells zur Erklärung der drei isotopieverschobenen Absorptionslinienspektren.

2. Präparation der Kristalle

Die ZnO Kristalle werden während der Züchtung mit Cu dotiert. Abhängig von der Wachstumszone schwankt die Kupferkonzentration der dotierten Kristalle um etwa eine Größenordnung (2). Die Kupferkonzentration wird nach Auflösen der Kristalle in HCl Säure mit einem Atom-Absorptions-Spektrometer (Fa. Perkin Elmer) bestimmt. Da die Leitfähigkeit Cu-dotierter Kristalle als Funktion der Störstellenkonzentration bekannt ist (5), kann auch über eine Messung der Leitfähigkeit nach der 4 Sondenmethode bei Raumtemperatur zerstörungsfrei die Kupferkonzentration bestimmt werden.

Die Dotierung von ZnO:Cu Kristallen mit Wasserstoff oder Deuterium ist ohne nachweisbare Kupferausdiffusion möglich, da sich die Diffusionskonstanten D von Cu und H um Größenordnungen unterscheiden.

$$D(\text{Cu in ZnO}) = 2,0 \cdot 10^{+7} \exp(-4,8 \text{ eV/kT}) \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (5)$$

$$D(\text{H in ZnO}) = 6,3 \cdot 10^{-2} \exp(-0,91 \text{ eV/kT}) \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (18)$$

Die nachträgliche Wasserstoffdotierung erfolgt nach dem in (18) entwickelten und in (17) verfeinerten Verfahren:

In einem beidseitig durch wassergekühlte Flansche verschließbaren Quarzrohr befindet sich der ZnO:Cu Kristall. Über einen Druckminderer können im Quarzrohr nach Spülen mit einem Stickstoffgas H_2 oder D_2 Gasdrucke bis 20 atm eingestellt werden. Das Quarzrohr befindet sich zur Einstellung der Dotierungstemperatur in einem elektrisch geheizten Röhrenofen. Dotierungszeit und Dotierungstemperatur werden entsprechend der Diffusionskonstanten von Wasserstoff in ZnO so gewählt, daß sich eine bis auf 10% homogene Wasserstoffkonzentration einstellt. Nach Beendigung der Diffusion werden die Kristalle auf einer kalten Metallplatte abgeschreckt. Bei Temperaturen größer als 700°C wird der Kristall vom Dotierungsgas oberflächlich unter Bildung von Zink und H_2O reduziert. Das gebildete Zn wird durch Ätzen in H_3PO_4 abgelöst und der Kristall wird beidseitig poliert.

Bei einer Temperatur von 1200°C und einem Dotierungsdruck von 13 atm beträgt der durch die Reduktion bedingte Massenverlust des ZnO Kristalls 20%, d.h. die genannten Dotierungsbedingungen sind die Grenzwerte.

Die für das Spektrum der Nebenbanden verantwortlichen Cu-Cu Assoziate (siehe Abschn.5.2.1) werden nach (5) nur für Kupferkonzentrationen größer 10^{17}cm^{-3} beobachtet und ihre Konzentration beträgt maximal 1% der gesamten Störstellenkonzentration. Aus (17) ist ferner bekannt, daß die Konzentration der optisch aktiven Zentren, die in ZnO:Cu:H gebildet werden, 1% der Kupferkonzentration nicht übersteigt. Bei Annahme einer maximalen Oszillatorstärke von 1 und der in (17) abgeschätzten Konzentrationsnachweisgrenze von $\approx 10^{14}\text{cm}^{-3}$, muß also mit Rücksicht auf das Signal-zu-Rauschverhältnis eine Kupferkonzentration größer als 10^{17}cm^{-3} gefordert werden.

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Proben besitzen dementsprechend eine Kupferkonzentration zwischen 10^{18}cm^{-3} und 10^{20}cm^{-3} .

3. Apparatur

Die zur Messung der Absorptionskonstanten benutzte Apparatur ist in Fig.1 schematisch eingezeichnet.

Ein Oberflächenspiegel S bildet die Lichtquelle L auf den Eingangsspalt des Gitterspektralapparates (Spex 1702) ab, dessen Austrittsspalt über einen planen Umlenkspiegel und einen zweiten Oberflächenspiegel auf den Kristallort abgebildet wird. Der dritte Oberflächenhohlspiegel bildet den Kristallort auf den Detektor ab. Für alle Abbildungen beträgt der Maßstab etwa 1:1. Das Filter F dient zur Unterdrückung höherer Gitterordnungen und der Polarisator P gestattet Absorptionsmessungen mit polarisiertem Licht. Der Chopper C erzeugt ein Wechsellichtsignal, wodurch am Detektor modulierte Wechselspannungssignale auftreten, die nach Verstärkung und Gleichrichtung durch einen Lock-in-Verstärker (Fa. Ithaco, Modell Dynatrac 391A) auf dem y Eingang eines xy Schreibers registriert werden. Über das im Gitterspektralapparat eingebaute Retransmitting Potentiometer wird nach Anlegen einer Spannung eine zur Wellenlänge proportionale Spannung abgegriffen, die nach einer Teilkompensation die x-Koordinate des Schreibers steuert. Der Schreiber registriert also als Gleichspannungssignal die Lichtintensität als Funktion der Wellenlänge.

Der zu untersuchende Kristall ist auf einem Probenträger in einem Kryostaten K befestigt. Der Probenträger besteht aus einer Kupferplatte mit 2 gleichgroßen parallelen Spalten von etwa $0,8 \times 8$ mm. Der beidseitig polierte Kristall wird mit einer gut wärmeleitenden Paste (Leitsilber der Fa. Heraeus) vor einem dieser Spalte aufgekittet. Der Kryostat mit dem Probeträger kann senkrecht zur optischen Achse zwischen 2 justierbaren Anschlägen verschoben werden, derart, daß einmal der Kristall (durchgelassene Lichtintensität = I) und das andere Mal der Leerspalt des Probenträgers (durchgelassene Lichtintensität = I_0) im Strahlengang steht. Mit dieser "sample in, sample out" Methode wird über die beiden zu I und I_0 gehörenden Meßkurven mit Hilfe der bekannten Schichtdicke des Kristalls die Absorptionskonstante als Funktion der Wellenlänge bestimmt und zwar im Wellenlängenbereich von $0,4 \mu$ bis $4,5 \mu$. Im Spektralbereich um 3μ (H_2O) und $4,2 \mu$ (CO_2) liegen

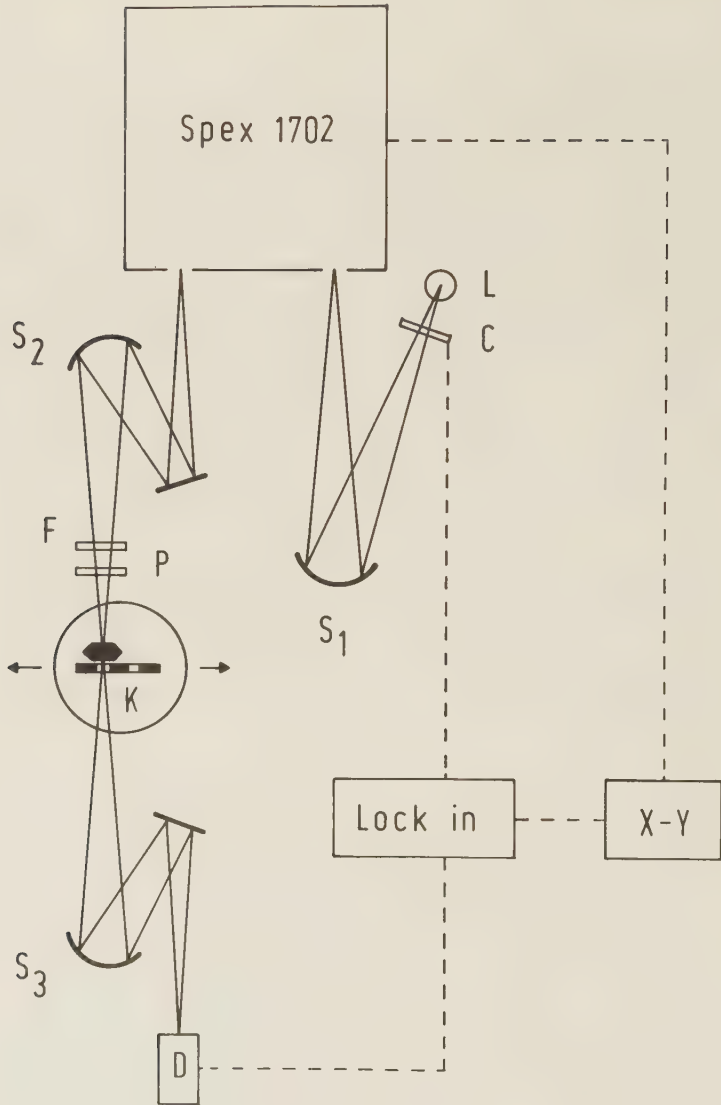


Fig.1: Schematischer Versuchsaufbau zur Messung der
 ----- Absorptionskonstanten

die infrarotaktiven Absorptionsbanden der Atmosphäre. Zur Vermeidung dieser Störungen befindet sich der gesamte optische Aufbau unter einem abgedichteten Metallgehäuse, welches mit nachgereinigtem Stickstoffgas gespült werden kann. Nach 20 minütigem Spülen ist die Laborluft unter dem Metallgehäuse durch das Stickstoffgas ersetzt, dessen symmetrische N_2 Moleküle keine infrarotaktiven Absorptionsbanden besitzen.

Die in den verschiedenen Wellenlängenbereichen verwendeten Geräte sind in der Tabelle I aufgeführt.

Stationär können im Kryostaten Proben Temperaturen im Bereich des flüssigen Heliums und des flüssigen Sauerstoffs eingestellt werden. Messungen bei Zwischentemperaturen werden während des Aufwärmens durchgeführt. Direkt neben dem Kristall sind ein Thermoelement (Fe/Au-Chromel) und ein geeichter Germanium Widerstand (Fa. Cryophysics) befestigt, die zur Messung der Proben-temperatur dienen.

Die Eichung des Spektrometers wird im Bereich der OH bzw. OD Absorptionsbanden des ZnO:Cu Kristalls also im nahen IR durchgeführt. Dazu wird eine mit verschiedenen Gasen (CH_4 , HCl, HBr) gefüllte Gasküvette in den Strahlengang gesetzt und die zugehörigen Absorptionsbanden gemessen. Die energetische Lage dieser Banden dienen als Eichpunkte und sind in (21) tabelliert. Zusätzliche Eichpunkte liefert eine Polystyrolfolie (Fa. Beckmann). Die durch die Gasabsorption definierten Spektralbereiche sind relativ zu den Spektralgebieten der OH bzw. OD Banden des ZnO:Cu Kristalls schematisch in Fig.2 eingezeichnet. Insgesamt erhält man 55 Eichpunkte.

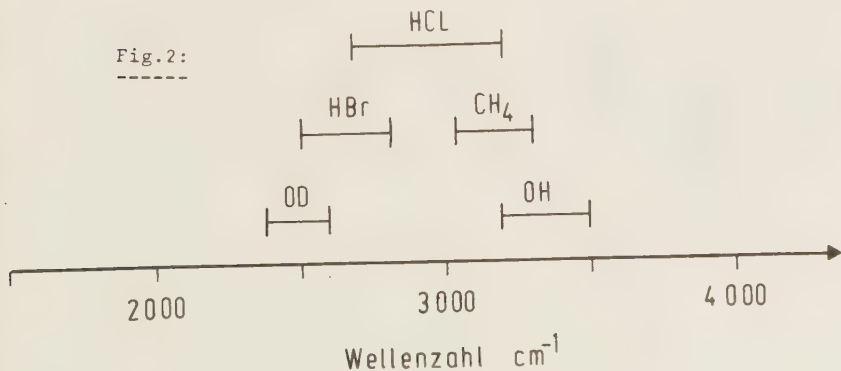


Tabelle I:

Wellen- längen- bereich μ	Lichtquelle	Gitter Blaze Striche/mm	Filter	Polari- sator	Detektor
0,3-0,6	Halogen- lampe	0,5 1200	BG 38 1) GG 14 RG 8	Folie	Multiplier RCA 8550
0,6-1,0	Halogen- lampe	1,0 600	SiO Scheibe	Folie	Multiplier RCA 7007 A
1,5-3,5	Chrom- 4) Nickel- Spirale Globar 2)	2,5 600	Interfe- 2) renz- filter	Al 3) Gitter	PbS Photo 5) widerstand
3,5-4,5	"	3,0 300	Interfe- 2) renz- filter	Al Gitter	Ge: Au 5) Photo- widerstand

Kryostatfenster aus BaF₂ 6)

- 1) Fa. Heraeus Schott
- 2) Fa. Perkin Elmer
- 3) Fa. Cambridge Physical Science
- 4) Fa. Beckmann
- 5) Fa. Atomika
- 6) Fa. Oriel

4. Messungen

4.1. Absorptionsmessungen an ZnO: Cu: H und ZnO: CU: D

Bevor die Messungen an ZnO:Cu:H bzw. ZnO:Cu:D beschrieben werden, werden der besseren Übersicht wegen Absorptionsmessungen an ZnO Kristallen mit "reiner" Kupfer bzw. "reiner" Wasserstoffdotierung in den folgenden Figuren dargestellt.

Kupferdotierte ZnO Kristalle zeigen eine schwache Grünfärbung, die durch den Verlauf der Absorptionskonstanten vor der Bandkante verursacht wird (siehe Fig.3 nach (22)). Im Spektralgebiet von $1,71\mu$ bis $1,73\mu$ werden bei 10 K polarisierte Absorptionsbanden beobachtet, die eindeutig inneren Übergängen an einem Cu^{++} Ion zugeordnet werden können (siehe Fig.4 nach (17)). Für wasserstoffdotierte ZnO Kristalle liegen im Wellenlängenbereich von 1μ bis 4μ Messungen der Absorptionskonstanten als Funktion der Wellenlänge vor. Vermutlich entspricht der Absorption ein Übergang zwischen dem Leitungsband und dem Donatorniveau (17) (siehe Fig.5 nach (17)).

4.1.1. Braunverfärbung

Nach Dotierung kupferdotierter ZnO Einkristalle mit Wasserstoff oder Deuterium zeigen die Proben bei Raumtemperatur eine mit dem Auge erkennbare Braunfärbung.

Der für diese Braunfärbung verantwortliche Verlauf der Absorptionskonstanten ist in Fig.6 dargestellt. Die Messungen werden mit unpolarisiertem Licht bei 10 K an 2 verschiedenen Kristallen vorgenommen, die jeweils mit einem 1:1 Gasgemisch aus Wasserstoff und Deuterium dotiert worden waren. Die beiden Kristalle unterscheiden sich ferner durch ihre Störstellenkonzentrationen. Die Kupferkonzentration N_{Cu} wird jeweils über Leitfähigkeitsmessungen nach (5) bestimmt und die Wasserstoff-Deuterium-Konzentration N_{HD} wird nach dem in (17) geschilderten Verfahren abgeschätzt.

$$\text{Kristall I} \quad N_{\text{Cu}} \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3} \quad N_{\text{HD}} \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$$

$$\text{Kristall II} \quad N_{\text{Cu}} \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3} \quad N_{\text{HD}} \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$$

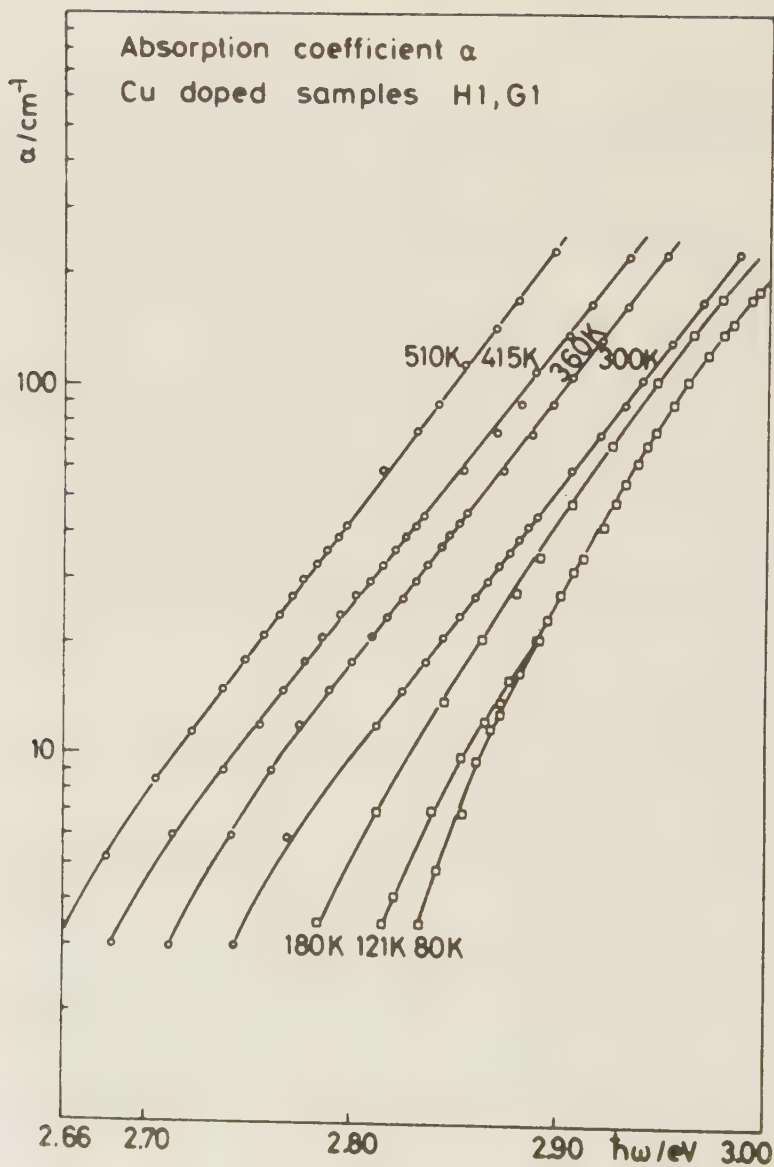


Fig.3: Absorptionskonstante von ZnO : Cu als
----- Funktion der Energie ; nach (22)

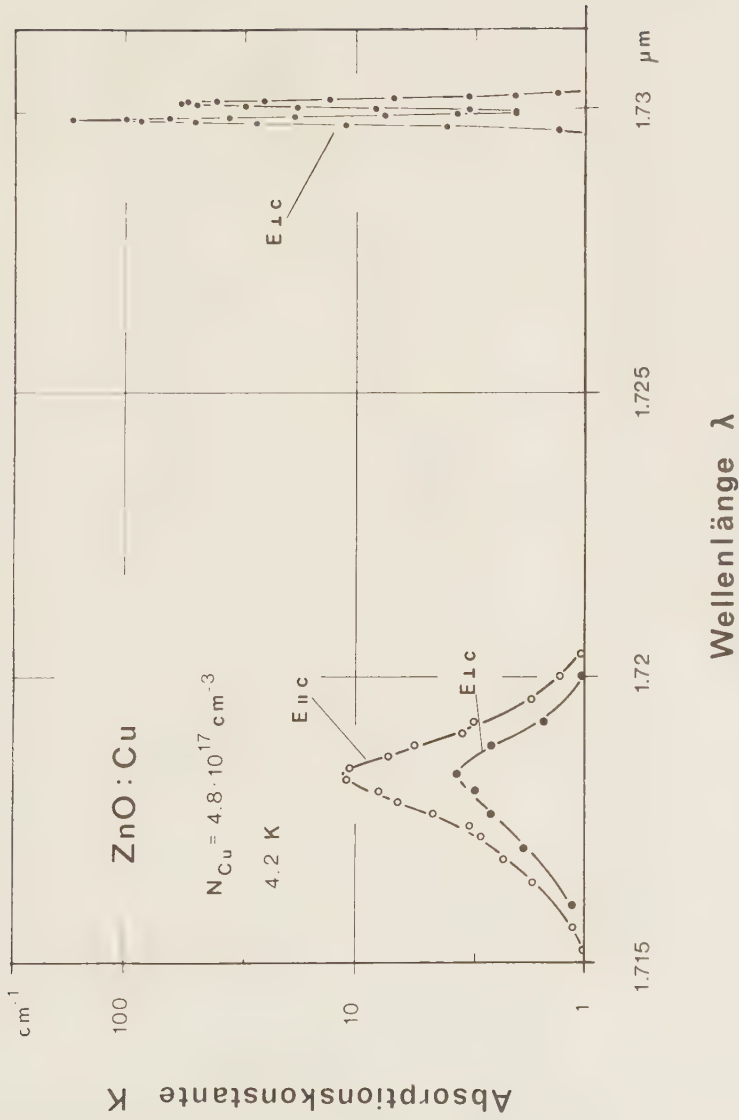


Fig. 4: Absorptionskonstanten der inneren Übergänge am Cu^{++} Ion in ZnO:Cu als Funktion der Wellenlänge; nach (17)

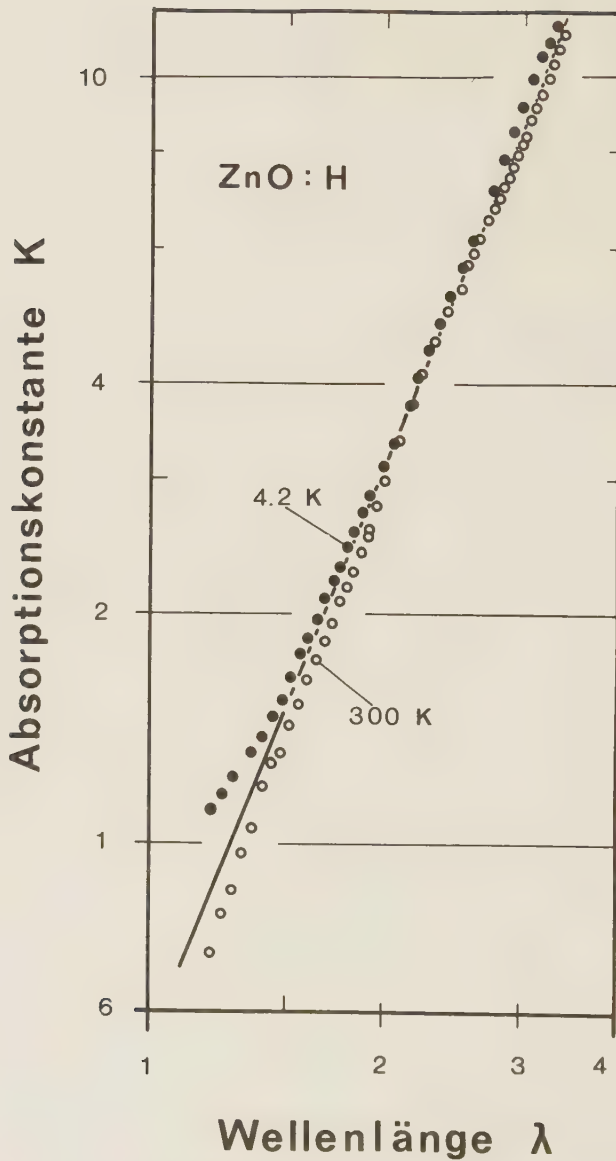


Fig.5: Absorptionskonstante eines ZnO : H
 ----- Kristalls als Funktion der Wellen-
 länge ; nach (17)

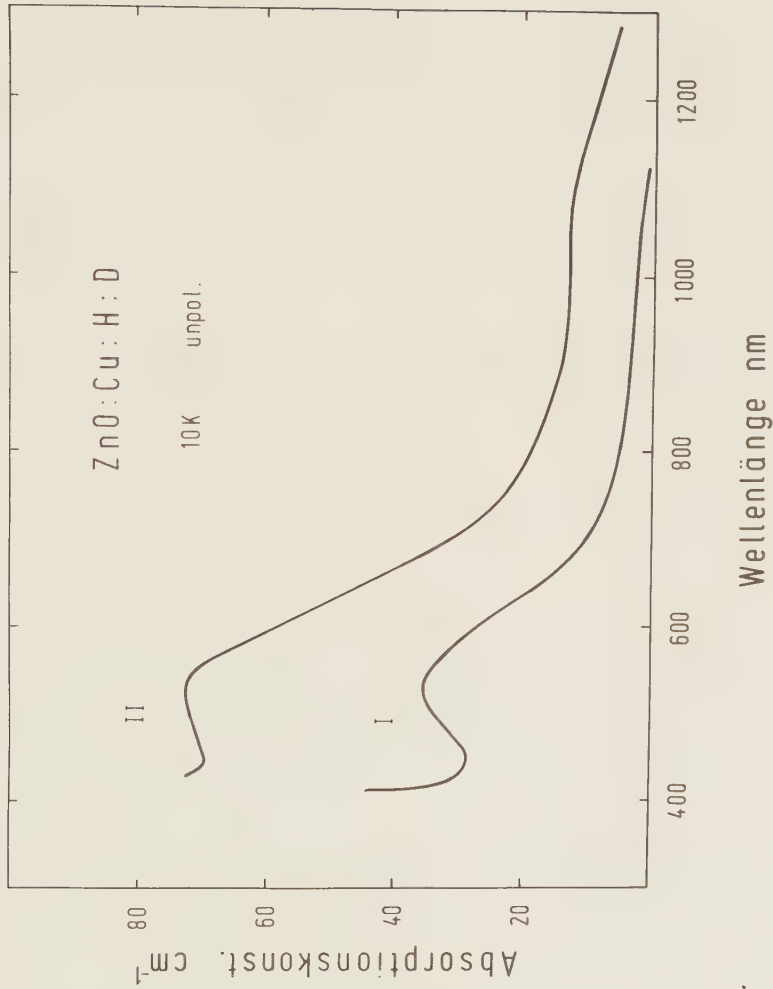


Fig.6: Absorptionskonstante eines ZnO : Cu : H : D Kristalls als

 Funktion der Wellenlänge

Beide Kristalle zeigen eine breite Bande mit einer Andeutung eines Maximums bei $0,53\mu$. Dieses Maximum liegt im Spektralbereich elektronischer Übergänge, kann also für H- oder D-Komplexe nicht wesentlich verschieden sein, da in erster Näherung die elektronische Struktur der Isotope H und D identisch ist. Die Absorptionskonstanten der beiden Kristalle unterscheiden sich etwa um den Faktor 3, obwohl sich ihre abgeschätzte Störstellenkonzentrationen um Größenordnungen unterscheiden.

Dies stimmt qualitativ mit den Beobachtungen überein, die an der OH Bande bei $3,1\mu$ in ZnO:Cu:H in (17) gemacht werden: Für Wasserstoffkonzentrationen größer 10^{17}cm^{-3} ist die Zentrenkonzentration für Kupferkonzentration der Größenordnung 10^{19}cm^{-3} gesättigt.

Die Braunfärbung der ZnO:Cu:H Kristalle ist vollkommen reversibel, d.h. nach ≈ 5 stündigem Tempern einer Wasserstoff dotierten Probe bei 1200°C im Stickstoffstrom zeigen die Kristalle bei Raumtemperatur wieder die charakteristische Grünfärbung "rein" Kupfer dotierter Kristalle (22). Da bei den beiden hochdotierten Kristallen der Fig.6 sicher Cu-Cu Assoziate und Assoziate höherer Ordnung existieren, wie die Vielzahl der Absorptionslinien der Elektronenspinresonanzmessungen an Zn:Cu:H zeigen (6,7), ist der unstrukturierte Verlauf der Absorptionskonstanten möglicherweise eine Folge einer Vielzahl von Cu:H Komplexen, d.h. die Braunfärbung der ZnO:Cu:H Kristalle sollte bei geringerer Störstellenkonzentration untersucht werden, um so eventuell strukturierte aussagekräftige Absorptionslinien zu erhalten. Bei einer Erniedrigung des Störstellengehaltes unter die Grenze des Kristalls I werden aber die Intensitäten der Nebenbanden der ZnO:Cu:H und ZnO:Cu:D Kristalle, denen das Interesse der vorliegenden Arbeit vornehmlich gilt, unter die Nachweisgrenze erniedrigt. Aus diesem Grund wird die "Braunfärbung" in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

Neben der Braunfärbung der ZnO:Cu:H Kristalle beobachtet man abhängig von der Wasserstoffkonzentration eine Abnahme der Intensitäten der inneren Übergänge am Cu^{++} Ion. Wie in (17)

gezeigt wird, besetzen im Falle eines Kupferüberschusses alle verfügbaren Donatorelektronen des Wasserstoffs ($E_{CD} = 51 \text{ meV}$ nach (23,24)) die Akzeptorniveaus des Kupfers und laden so die Kupferstörstelle von Cu^{++} zu Cu^+ um ($E_{CA} = 190 \text{ meV}$ nach (17)). Somit bleibt bei 10 K das Donatorniveau des Wasserstoffs ($E_{CD} = 51 \text{ meV}$) unbesetzt und deshalb wird im Spektralgebiet von 1μ bis 4μ anders als im Fall der "reinen" Wasserstoffdotierung kein monotoner Anstieg der Absorptionskonstanten als Funktion der Wellenlänge beobachtet.

Vielmehr zeigen ZnO:Cu:H Kristalle bei 10 K im Spektralgebiet zwischen $3191,8 \text{ cm}^{-1}$ und $3497,8 \text{ cm}^{-1}$ ein diskretes Absorptionslinienspektrum. Die niederenergetische Absorptionsbande dominiert hinsichtlich ihrer Absorptionskonstanten. Sie wird deshalb im folgenden die Hauptbande "HI" genannt. Die anderen Absorptionsbanden mit einer um den Faktor 100 kleineren Absorptionskonstanten werden als "Nebenbanden" bezeichnet.

Auch an ZnO:Cu:D Kristallen beobachtet man bei 10 K im Spektralgebiet zwischen $2378,9 \text{ cm}^{-1}$ und $2589,9 \text{ cm}^{-1}$ ein diskretes Absorptionslinienspektrum. Analog den Vereinbarungen im Fall der Wasserstoffdotierung wird eine Hauptbande "DI" definiert. Es existieren ebenfalls "Nebenbanden".

4.1.2. Messungen an den Hauptbanden

Fig.7 zeigt die Transmissionsmessungen an der HI Bande für $k \perp c$ und $E \perp c$ bei 3 verschiedenen Temperaturen. Die Spektren werden während des Aufwärmens des Kryostaten aufgenommen, der sich während der Messung im Mittel um 5° erwärmt.

Die Messungen zeigen, daß sich bei Temperaturerhöhung das Maximum von HI zu höheren Wellenzahlen verschiebt und die Halbwertsbreite Γ anwächst. Für Temperaturen größer als 15 K tritt auf der hochenergetischen Seite eine zweite Absorptionsbande ("H II") auf, die bei Temperaturerhöhung ebenfalls zu höheren Wellenzahlen verschoben wird und unter Vergrößerung der Halbwertsbreite an Intensität gewinnt. Für Temperaturen größer 150 K dominiert Bande H II und Bande H I ist nur noch als "Schulter" auf

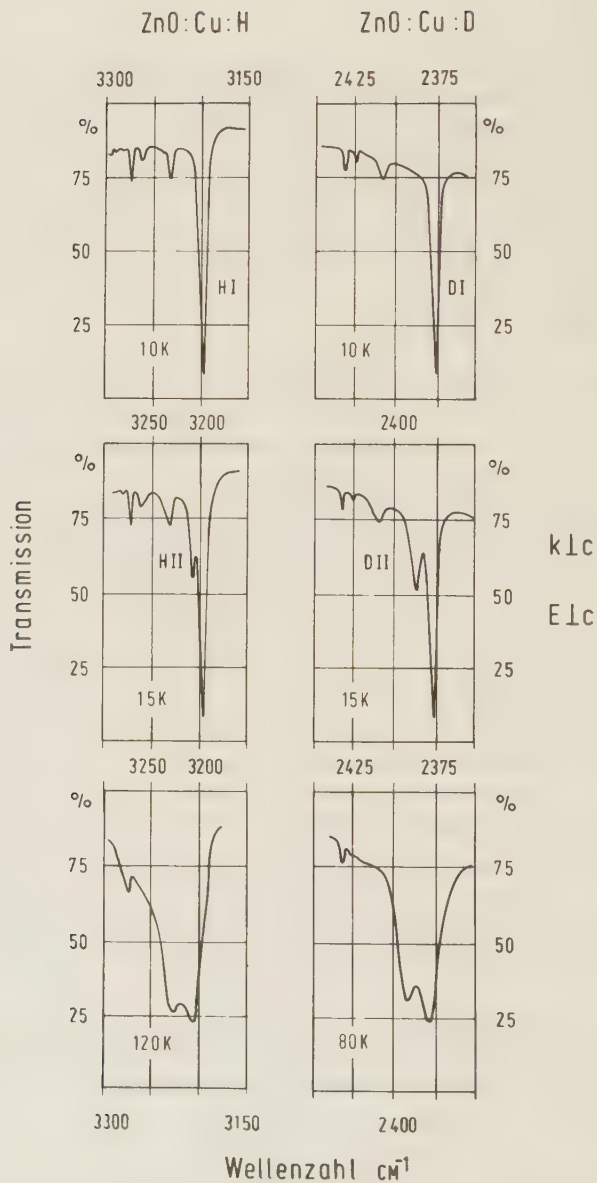


Fig. 7:

Fig. 8:

der niederenergetischen Seite der Bande H II erkennbar. Diese Effekte werden auch in der Polarisationsrichtung $k \perp c$ und $E \parallel c$ beobachtet.

Fig.8 zeigt die entsprechenden Messungen an der Bande D I als Funktion der Temperatur. Für Bande D I und Bande D II ergibt sich qualitativ die gleiche Temperaturabhängigkeit wie im Fall der Wasserstoffdotierung. Allerdings dominiert Bande D II bereits bei etwa 100 K. In der Polarisationsrichtung $k \perp c$ und $E \parallel c$ zeigen beide Banden das gleiche Verhalten wie bei Messung mit $E \perp c$.

Quantitativ werden die Transmissionsmessungen in beiden Polarisationsrichtungen ausgewertet durch Bestimmung von:

- Energetische Lage der Maxima der Banden
- Halbwertsbreite der Banden
- "Fläche" der Banden

4.1.2.1. Energetische Lage der Maxima der Hauptbanden als Funktion der Temperatur

In Fig.9 ist die energetische Lage der Maxima bei Wasserstoffdotierung als Funktion der Temperatur aufgetragen und den in Fig.10 dargestellten Messungen bei Deuterium Dotierung gegenübergestellt.

In beiden Fällen sind die energetischen Lagen der Maxima nicht von der Polarisationsrichtung abhängig. Für Temperaturen kleiner 40 K ist für alle 4 Maxima keine Temperaturabhängigkeit nachweisbar, und der energetische Abstand $\Delta \nu$ der beiden Maxima ist für die H und D Probe annähernd gleich.

$T < 40 \text{ K}$	ZnO:Cu:H	ZnO:Cu:D
$\Delta \nu \quad \text{cm}^{-1}$	11,4	10,6

In dem schmalen Temperaturintervall $40 \text{ K} < T < 50 \text{ K}$ "springt" die energetische Lage der Bande II zu höheren Wellenzahlen. Auch bei wiederholter Messung konnte wegen des Meßverfahrens (Messung während des Aufwärmens des Kryostaten) an der H-Probe dieser Sprung mit zugehöriger Energiedifferenz $\Delta \nu_5$ anders als bei der D Probe nicht mit Meßpunkten belegt werden.

Energetische Lage der Maxima der Hauptbanden als Funktion der Temperatur

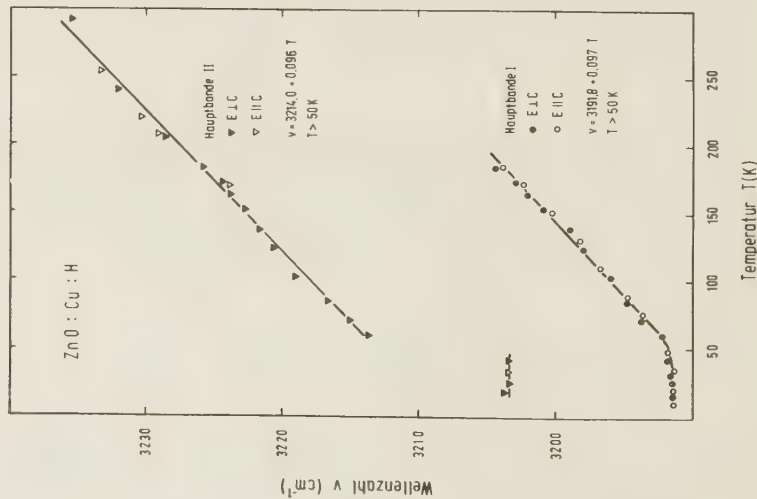


Fig.9: -----

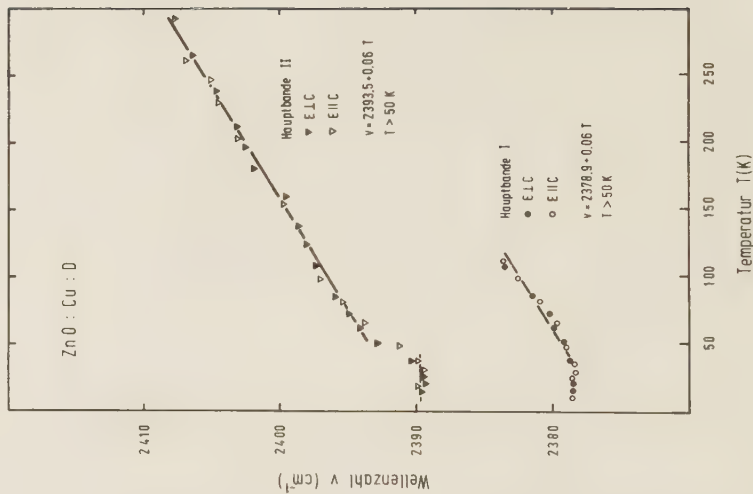


Fig.10: -----

40 K < T < 50 K	ZnO:Cu:H	ZnO:Cu:D
$\Delta \nu_s$ cm^{-1}	9,7	4

Für Temperaturen größer 50 K zeigen alle Banden eine lineare Temperaturabhängigkeit in Richtung höherer Wellenzahlen.

Die die Energieverschiebung beschreibenden Geraden laufen für Bande I und Bande II jeweils parallel, haben aber im Fall der H bzw. D Dotierung deutlich verschiedene Steigungen m_V und Abstände a_V .

T > 50 K	ZnO:Cu:H	ZnO:Cu:D
m_V cm^{-1}/K	0,096	0,06
a_V cm^{-1}	21,2	14,5

Entsprechend den Transmissionsmessungen existiert eine maximale Temperatur T_{max} , oberhalb der sich die Bande I nur noch als "Schulter" auf der niederenergetischen Seite der Bande II andeutet und so eine Bestimmung der energetischen Lage unmöglich macht. Auch diese Temperatur T_{max} ist für die beiden Kristalle deutlich verschieden.

	ZnO:Cu:H	ZnO:Cu:D
T_{max} K	190	110

4.1.2.2. Halbwertsbreiten der Hauptbanden als Funktion der Temperatur

Eine exakte Bestimmung der Halbwertsbreiten der Banden I und II ist, wie man den Transmissionsmessungen entnimmt, schwierig, da die beiden Banden bei höheren Temperaturen nicht vollständig getrennt sind und über eine mathematische Kurvenanalyse der beiden Banden im Sinne einer optimalen Anpassung numerisch die Halbwertsbreiten errechnet werden müßten. Da die Spektren nicht

bei stationärer Temperatur aufgenommen werden ($\Delta T = \pm 5^\circ$), ist die Bestimmung der Halbwertsbreiten über eine Kurvenanalyse mit den gleichen Fehlern behaftet wie folgendes vereinfachendes Auswerteverfahren:

Die Halbwertsbreite Γ (I) der Bande I wird über die halbe Halbwertsbreite auf der niederenergetischen Flanke der zugehörigen Absorptionsbande bestimmt, die Halbwertsbreite Γ (II) der Bande II über die halbe Halbwertsbreite auf der hochenergetischen Flanke der Bande II. Bei Bestimmung der halben Halbwertsbreiten über die hoch- und niederenergetischen Flanken der beiden Banden wird der Fehler in der Bestimmung der Halbwertsbreiten klein gehalten, da in diesem Gebiet die Überlagerung der beiden Absorptionsbanden minimal ist.

In Fig.11 und 12 sind die so ermittelten Halbwertsbreiten für H und D Dotierung als Funktion der Temperatur dargestellt. Wie die energetische Lage so sind auch die Halbwertsbreiten keine Funktion der Polarisationsrichtung. Für beide Banden H I und D I wird der Temperaturgang von Γ für $T > 20$ K durch eine Gerade mit Steigung m_Γ beschrieben, die wie unter 4.1.2.1 bei $T_{\max}$ abbricht.

Auch die Halbwertsbreiten der Banden H II und D II wachsen für kleine Temperaturen annähernd linear mit der Temperatur und gehen für große Temperaturen in eine Sättigung über. Im Gegensatz zu 4.1.2.1 zeigen die Halbwertsbreiten der Banden II eine stärkere Temperaturabhängigkeit als die der Banden I. Den Fig.11 und 12 entnimmt man die Werte der folgenden Tabelle:

Bande I	ZnO:Cu:H	ZnO:Cu:D
Γ (10 K)	4	2,2
m_Γ cm ⁻¹ K	0,11	0,14
$T_{\max}$ K	190	110

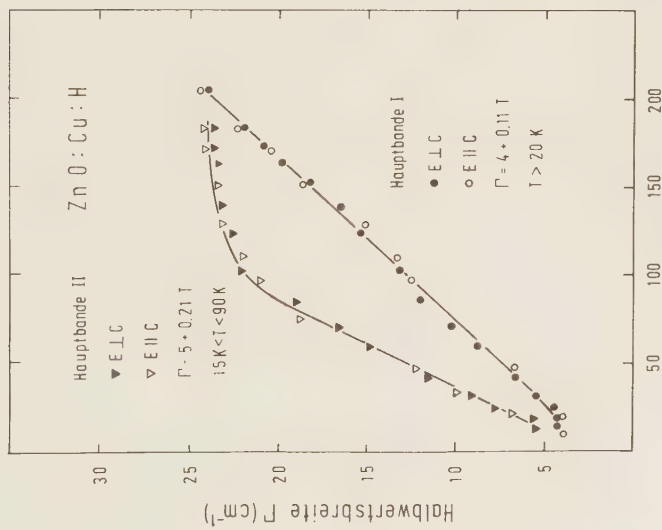


Fig. 11:-----

Halbwertsbreiten der Hauptbanden als Funktion der Temperatur

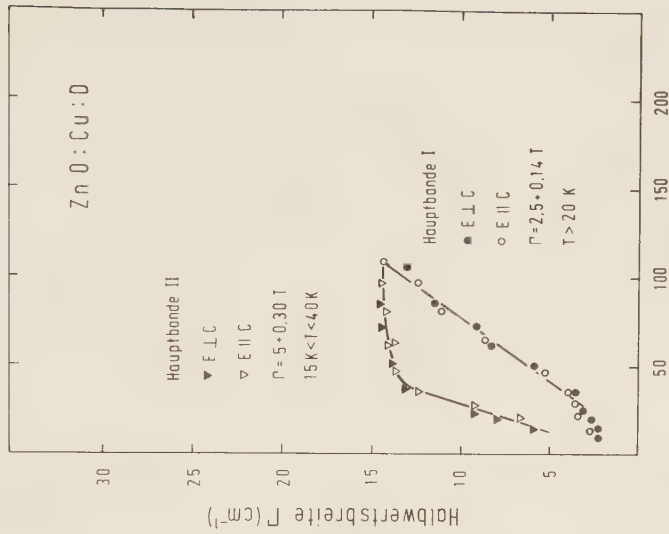


Fig. 12:-----

4.1.2.3. Fläche der Hauptbanden als Funktion der Temperatur

Die "Fläche" F unter den Absorptionsbanden der beiden Banden wird annähernd über das Produkt aus $K_{\max} \cdot \Gamma$ errechnet, wenn $K_{\max}$ die Absorptionskonstante im Maximum der Bande bezeichnet.

Für die Banden I sind in den Figuren 13 und 14 die Flächen F_I als Funktion der Temperatur dargestellt. Übereinstimmend zeigen beide Proben eine Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung. Für alle Temperaturen zwischen 10 K und dem jeweiligen $T_{\max}$ ist $F_I(E \perp c)$ gewonnen aus der Polarisationsrichtung $E \perp c$ größer als $F_I(E \parallel c)$ gewonnen aus der Polarisationsrichtung $E \parallel c$. Alle 4 Meßgrößen durchlaufen als Funktion der Temperatur ein Maximum, das in der Polarisationsrichtung $E \perp c$ deutlicher ausgeprägt ist als in $E \parallel c$. Das Maximum für $F_I(E \perp c)$ wird an der D Probe bei 50 K an der H Probe dagegen erst bei 100 K erreicht.

In den Figuren 15 und 16 sind die Meßgrößen für F_{II} dargestellt. Auch F_{II} zeigt eine Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung. Für alle Temperaturen größer 15 K aber kleiner als das jeweilige $T_{\max}$ ist $F_{II}(E \perp c)$ größer als $F_{II}(E \parallel c)$. Alle 4 Meßgrößen wachsen bei Temperaturerhöhung bis zu einer Sättigung an.

Die Meßgrößen aller 4 Figuren wurden aus Messungen an zwei Bruchstücken ein und desselben ZnO:Cu Kristall gewonnen, die unter sonst gleichen Bedingungen einmal mit H bzw. D dotiert worden waren, so daß man in erster Näherung annehmen kann, daß beide Proben gleiche Zentrenkonzentrationen besitzen. Auffallend ist dann die Tatsache, daß die Flächen der D Proben stets kleiner sind als die entsprechenden Flächen der H-Probe.

Den Meßkurven für F_I (Fig.13 u. 14) und F_{II} (Fig.15 u. 16) entnimmt man, daß F_{II} für beide Polarisationsrichtungen bei hohen Temperaturen bei beiden Proben größer wird als F_I . Die Temperaturen T_g bei denen $F_I = F_{II}$ ist, sind für den H und D dotierten Kristall deutlich verschieden.

		ZnO:Cu:H	ZnO:Cu:D
T_g	K	130	100

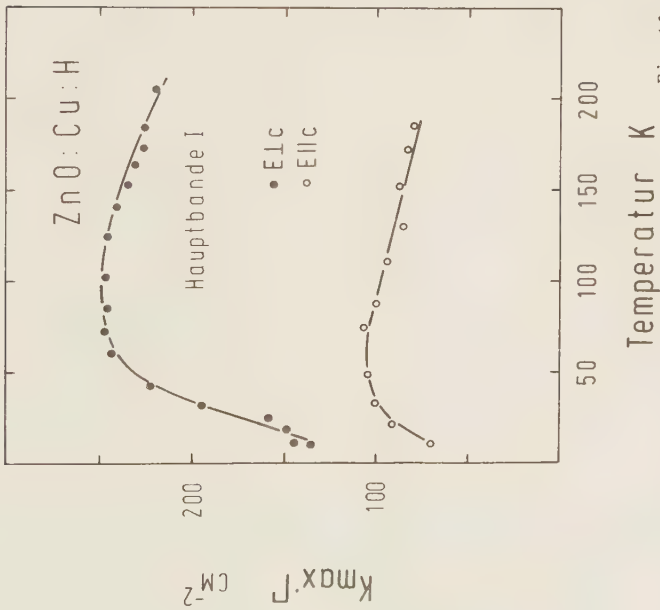


Fig. 13:

Temperatur K

Fläche der Hauptbanden I als Funktion der Temperatur

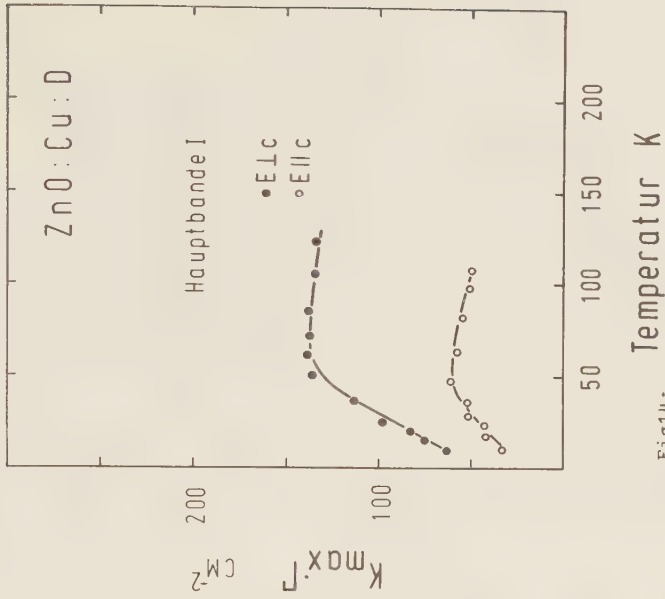


Fig. 14:

Temperatur K

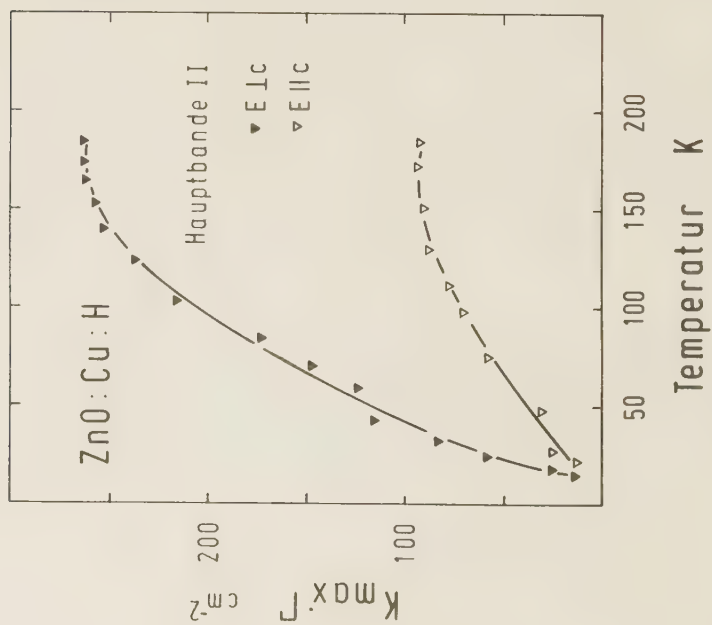


Fig.15:

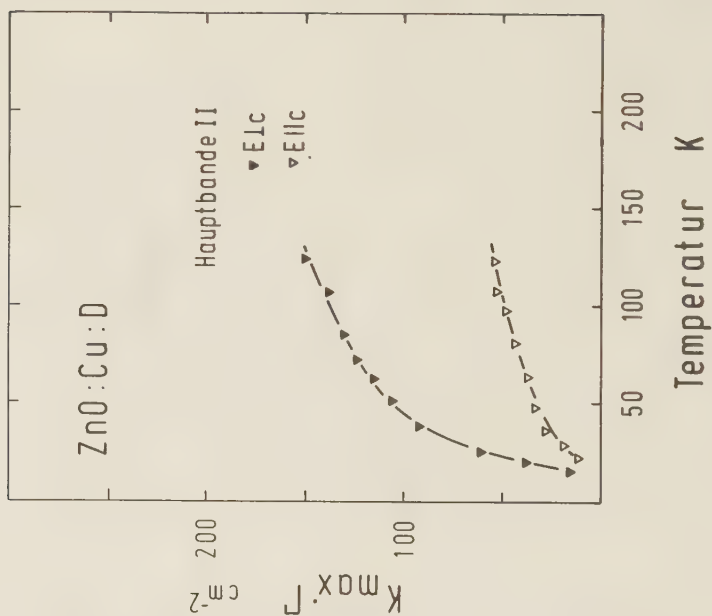


Fig.16:

Fläche der Hauptbanden II als Funktion der Temperatur

4.1.3. Messungen an den Nebenbanden

Auf der hochenergetischen Seite der Hauptbanden, die bei Temperaturerhöhung über 15 K hinaus 2 Banden I und II aufweisen, beobachtet man bei 10 K über einem Untergrund ein diskretes Absorptionslinienspektrum bestehend aus 18 Linien, die, wie oben definiert, "Nebenbanden" genannt werden. In den Fig. 17 und 18 ist im gleichen Maßstab das H und D Spektrum untereinander angeordnet. Die Nebenbanden sind in der Reihenfolge wachsender Wellenzahldifferenzen nummeriert. Mit Ausnahme der mit -1 bezeichneten Linien ist die Wellenzahldifferenz für alle Linien positiv.

Aus der Gegenüberstellung des H und D Spektrums entnimmt man:

- a) Im H und D Spektrum liegen alle positiv nummerierten Nebenbanden auf der hochenergetischen Seite der Hauptbande I.
- b) Der Energiebereich des D Spektrums ist deutlich kleiner als der des H Spektrums, das D Spektrum ist "gestaucht".
- c) Bis auf einen Intensitätswechsel bei den Nebenbanden Nr. 5, 6, 7 sind im H und D Spektrum die relativen Intensitäten und Polarisationsverhältnisse der Nebenbanden gleich.

In Tabelle II und Tabelle III sind für die H bzw. D dotierten ZnO:Cu Kristalle die Wellenzahldifferenzen, Halbwertsbreiten und die maximalen Absorptionskonstanten aller Nebenbanden für die verschiedenen Polarisationsrichtungen zusammengestellt. Die Absorptionskonstanten beziehen sich auf den Untergrund als Intensitätsnulllinie.

Für Temperaturen größer als 40 K wird auf Grund einer starken Linienverbreiterung das Spektrum der Nebenbanden mit Ausnahme der Nebenbande Nr. 3 nicht mehr beobachtet. Diese Nebenbande wird auch noch bei 90 K gemessen, ihre energetische Lage ist dabei unverändert.

Wie die Braunfärbung, so ist auch das Linienspektrum reversibel. Werden die ZnO:Cu:H bzw. ZnO:Cu:D Kristalle 5 Stunden bei 1250⁰C unter einem Stickstoffgas getempert, so sind bei 10 K weder die Hauptbanden noch die Nebenbanden beobachtbar. Erneute Dotierung der Kristalle reproduziert das Absorptionsspektrum.

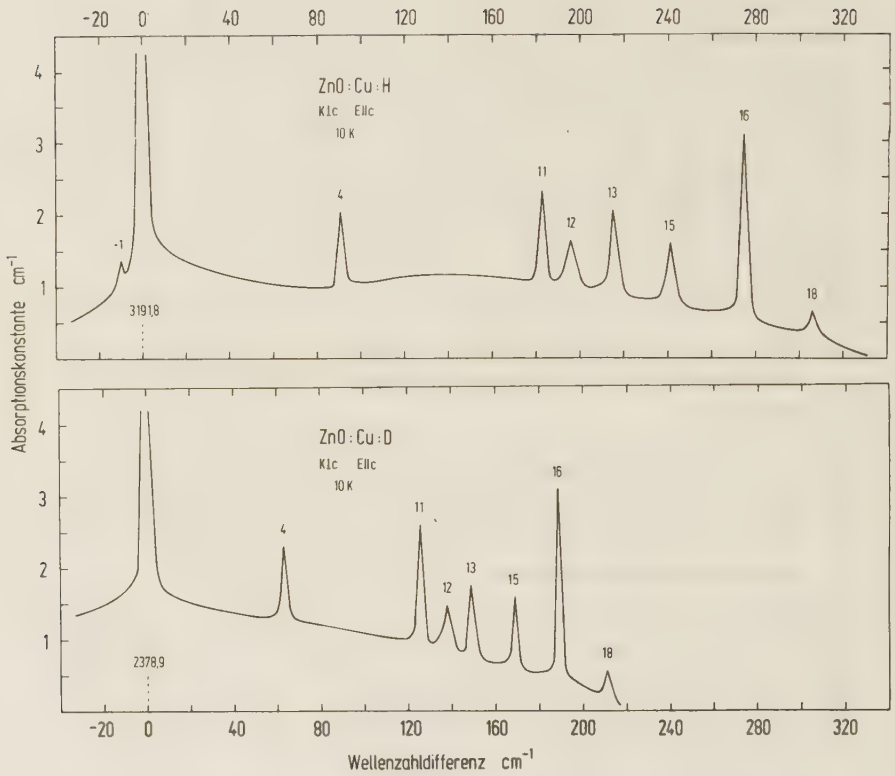


Fig.18: Absorptionskonstanten der Nebenbanden als Funktion
 ----- der Wellenzahldifferenzen zur Hauptbande

Die Nebenbanden sind in der Reihenfolge wachsender Wellenzahldifferenzen numeriert.

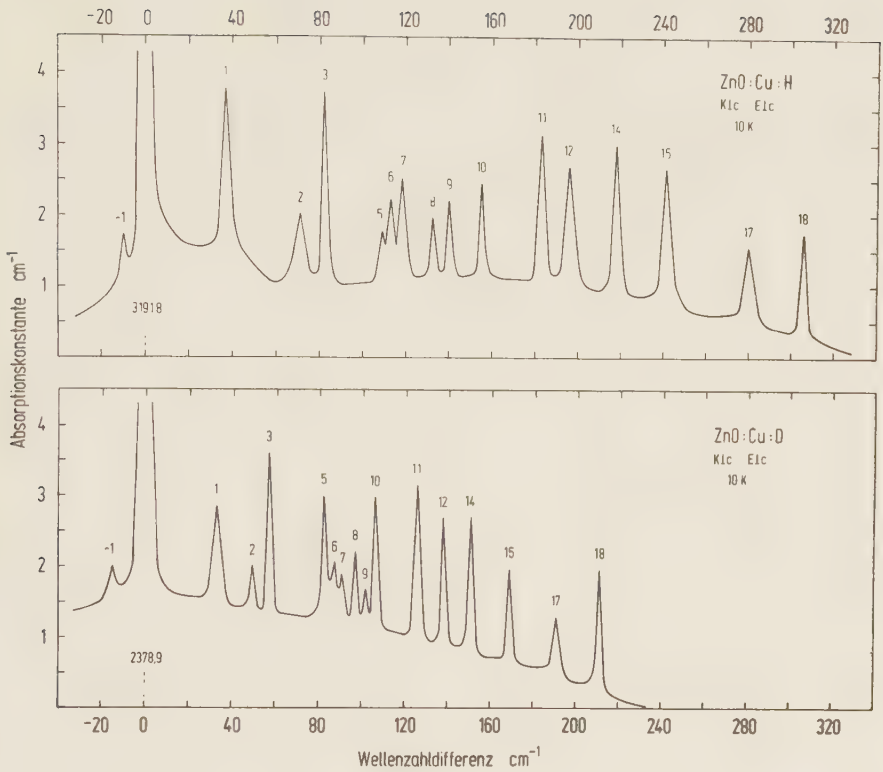


Fig.17: Absorptionskonstanten der Nebenbanden als Funktion
 ----- der Wellenzahldifferenz zur Hauptbande

Die Nebenbanden sind in der Reihenfolge wachsender
 Wellenzahldifferenzen numeriert.

Tabelle II:

10 K

ZnO: Cu: H Hauptbande bei 3191,8 cm⁻¹

Nr	$\nu - \nu_0$ cm ⁻¹	max. Absorptions- konstante cm ⁻¹			Halb- werts- breite cm ⁻¹	Bemerkungen
		$k \perp c$		$k \parallel c$		
		$E \perp c$	$E \parallel c$	$E \perp c$		
-1	- 10	0,6	0,3	0,6	3,0	O ₁₈ H Hauptbande O ₁₆ H
0	0	130	70	130	4,0	
1	37,0	2,6		1,2	5,0	
2	70,5	1,0		0,3	6,0	
3	82,0	2,7		2,0	3,0	
4	90,5		1,0		3,0	
5	109,0	0,7				nicht aufgelöst
6	113,0	1,2		0,8		
7	118,5	1,4				
8	132,5	0,8		0,9	3,5	
9	140,5	1,1		1,1	3,0	
10	155,5	1,3		1,6	3,0	
11	183,0	2,0	1,3	1,2	4,5	
12	196,0	1,6	0,6	1,3	5,0	
13	216,0		1,2		4,0	
14	218,0	2,1		0,8	4,0	
15	241,5	1,9	0,8	1,2	5,0	
16	275,0		2,6		4,0	
17	280,0	1,0		0,8	5,0	
18	306,0	1,4	0,3	0,8	3,0	

Tabelle III:

10 K

ZnO: Cu: D

Hauptbande bei $2378,9 \text{ cm}^{-1}$

Nr.	$\nu - \nu_0$ cm^{-1}	max. Absorptions- konstante cm^{-1}			Halb- werts- breite cm^{-1}	Bemerkungen
		$k \perp c$		$k \parallel c$		
		$E \perp c$	$E \parallel c$	$E \perp c$		
- 1	- 14	0,4		0,4	2,7	$O_{18} D$
0	0	72	39	72	2,2	Hauptbande $O_{16} D$
1	33,0	1,4		0,6	5,0	
2	49,5	0,6			3,0	
3	57,5	2,3		2,0	3,0	
4	63,5		0,9		3,0	
5	82,5	1,7				} nicht aufgelöst
6	87,5	0,8		0,7		
7	91,0	0,7				
8	97,0	1,0		1,0	3,0	
9	102,0	0,4		0,9	3,5	
10	105,5	1,8		1,8	3,0	
11	126,0	2,1	1,6	1,0	4,0	
12	138,0	1,8	0,6	0,6	4,5	
13	149,0		1,2		3,5	
14	151,0	1,9		0,9	3,0	
15	169,0	1,3	1,0	0,4	4,0	
16	189,0		2,6		2,5	
17	191,0	0,8		0,4	4,0	
18	211,0	1,7	0,5	0,5	3,0	

4.1.4. Absorptionskonstante als Funktion der Wasserstoffstörstellenkonzentration

In (17) wird die Zentrenkonzentration N_Z der Wasserstoffhauptbande als Funktion der Kupfer und der Wasserstoffstörstellenkonzentration untersucht. Für konstante Wasserstoffkonzentration innerhalb einer Meßreihe wird eine Abhängigkeit der Zentrenkonzentration N_Z von der chemisch bestimmten Kupferkonzentration N_{Cu} gefunden entsprechend

$$N_Z \sim N_{Cu}^{1/2}$$

Wird während einer Meßreihe die Kupferkonzentration konstant gehalten und die Wasserstoffkonzentration N_H variiert, so wird in (17) für N_H größer 10^{17} cm^{-3} nahezu eine Sättigung für N_Z gefunden. Die Wasserstoffkonzentration des ZnO:Cu:H Kristalls wird über die Leitfähigkeitserhöhung eines undotierten ZnO Kristalls bestimmt, der gleichzeitig mit dem zu untersuchenden ZnO:Cu Kristall mit Wasserstoff dotiert worden war. Dieses Auswerteverfahren setzt voraus, daß die Diffusionskonstanten und Löslichkeiten von Wasserstoff in ZnO:Cu und ZnO identisch sind. Da nur an ZnO:Cu:H Kristallen die oben vorgestellten Linienspektren gemessen werden, können die Hauptbanden und Nebenbanden nur eine Folge von Cu-H Komplexen sein. Da sich bei 1000°C die Diffusionskonstanten von Cu und H um etwa 3 Größenordnungen unterscheiden (5,18), wird bei der 20 minütigen Wasserstoffdotierung von ZnO:Cu die Verteilung der Cu Atome nicht wesentlich geändert, d.h. die Verteilung der Cu-H Komplexe ist die der Cu-Störstelle. Die Tatsache, daß die oben erwähnte Ausdiffusion des Wasserstoffs aus ZnO:Cu:H Kristallen bei 1200°C 5 Stunden beansprucht, die Eindiffusion aber bei 1000°C und 20 Minuten erfolgt, zeigt, daß die Bildung des Cu-H Komplexes exotherm ist. Jedes diffundierende Wasserstoffatom, das mit einer Cu Störstelle einen Komplex bildet, scheidet somit vermutlich aus dem Diffusionsprozeß aus. Es erhebt sich also die Frage, ob für die Bestimmung des Zusammenhangs $N_Z = f(N_H)$ die aus dem mitdotierten kupferfreien ZnO Kristall über die Leitfähigkeitserhöhung bestimmte Wasserstoffkonzentration die richtige Größe ist. Die vorliegende Arbeit wählt deshalb versuchsweise einen anderen Parameter, um den Zusammenhang $N_Z = f(N_H)$ erneut zu bestimmen.

Da auch die Nebenbanden als Funktion der Wasserstoffkonzentration untersucht werden sollen, die Nebenbanden meßbare Intensitäten aber erst ab $N_{\text{Cu}} \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ zeigen, werden aus einer Cu Züchtung von ZnO Kristallen mit Hilfe der bekannten Leitfähigkeit (5) 5 Kristalle etwa gleicher Cu-Konzentration ausgesucht. Diese Kristalle werden bei 1000°C für 20 Minuten unter einem H_2 Gas entsprechend dem in Abschn.2 beschriebenen Verfahren dotiert. Der Gasdruck variiert zwischen 2,0 atm und 13 atm. Höhere Gasdrücke sind nicht möglich, da dann nach der H-Diffusion die Oberfläche der Kristalle auf Grund der reduzierenden Atmosphäre tiefe "Ätzgruppen" aufweist, so daß die Kristalle für die optischen Messungen auf eine Schichtdicke abgeschliffen und poliert werden müssen, die eine Beobachtung der Nebenbanden in Absorption unmöglich macht. Nach Bestimmung der Absorptionskonstanten werden die Kristalle in HCl Säure gelöst und mit Hilfe des Absorptionsspektrometers wird N_{Cu} gemessen. Für die 5 Kristalle variiert N_{Cu} zwischen $3,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ und $4,3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

In der Fig.19 ist in doppelt-logarithmischem Maßstab die maximale Absorptionskonstante K_{max} der Wasserstoffhauptbande I als Funktion des bei der Dotierung angebotenen H_2 Gasdruckes P_{H_2} dargestellt.

Da K_{max} bei konstanter Halbwertsbreite proportional der Zentrenkonzentration N_2 ist, erhält man mit P_{H_2} als Parameter im Gegensatz

zu (17) aus Fig.19

$$N_2 \sim (P_{\text{H}_2})^{1/2}$$

Stellvertretend für alle Nebenbanden des H Spektrums sind in Fig.20 ebenfalls in doppelt-logarithmischem Maßstab 3 Extremfälle eingezeichnet. Da den Nebenbanden ein Untergrund unterlagert ist, beziehen sich die Absorptionskonstanten sinnvollerweise auf den Untergrund als Intensitätsnulllinie. Der Fig.20 entnimmt man, daß die Absorptionskonstante der Nebenbande Nr.3 keine erkennbare Abhängigkeit von P_{H_2} besitzt, die der Nebenbande Nr.11 dagegen wächst proportional P_{H_2} und die der Nebenbande Nr.2 entsprechend der Wurzel aus P_{H_2} .

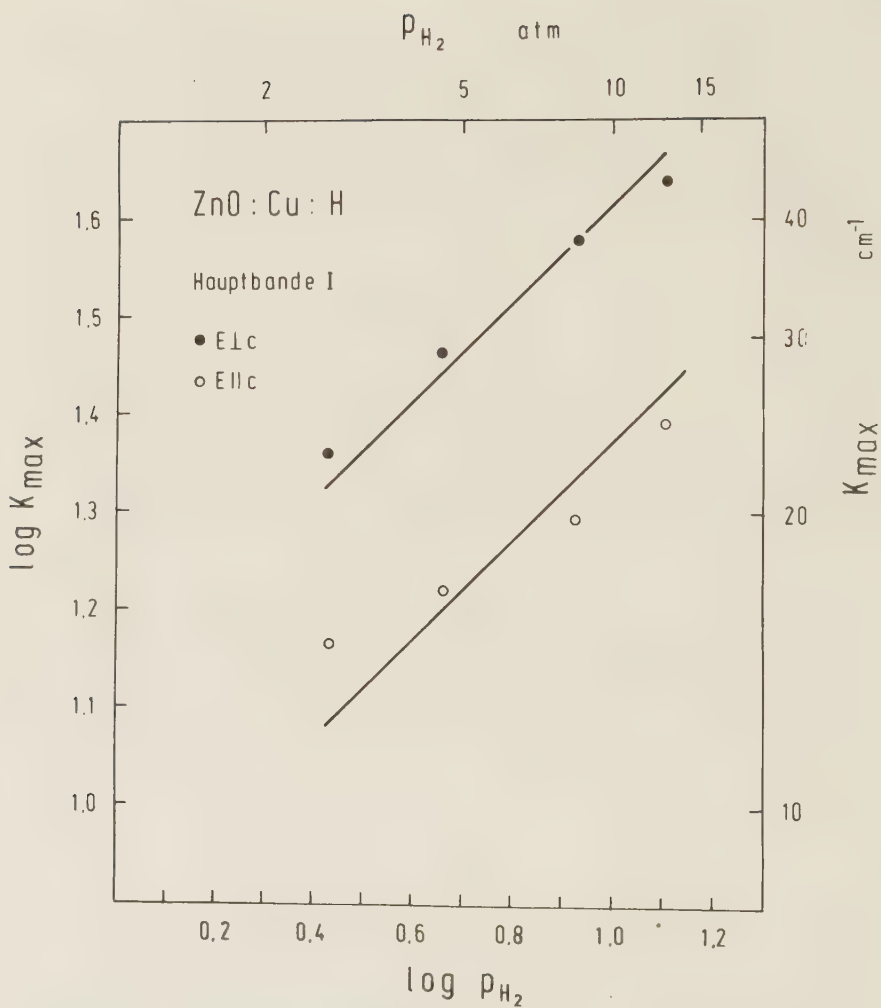


Fig.19: Maximale Absorptionskonstante der Haupt-
 ----- bande I als Funktion des Dotierungsdruckes

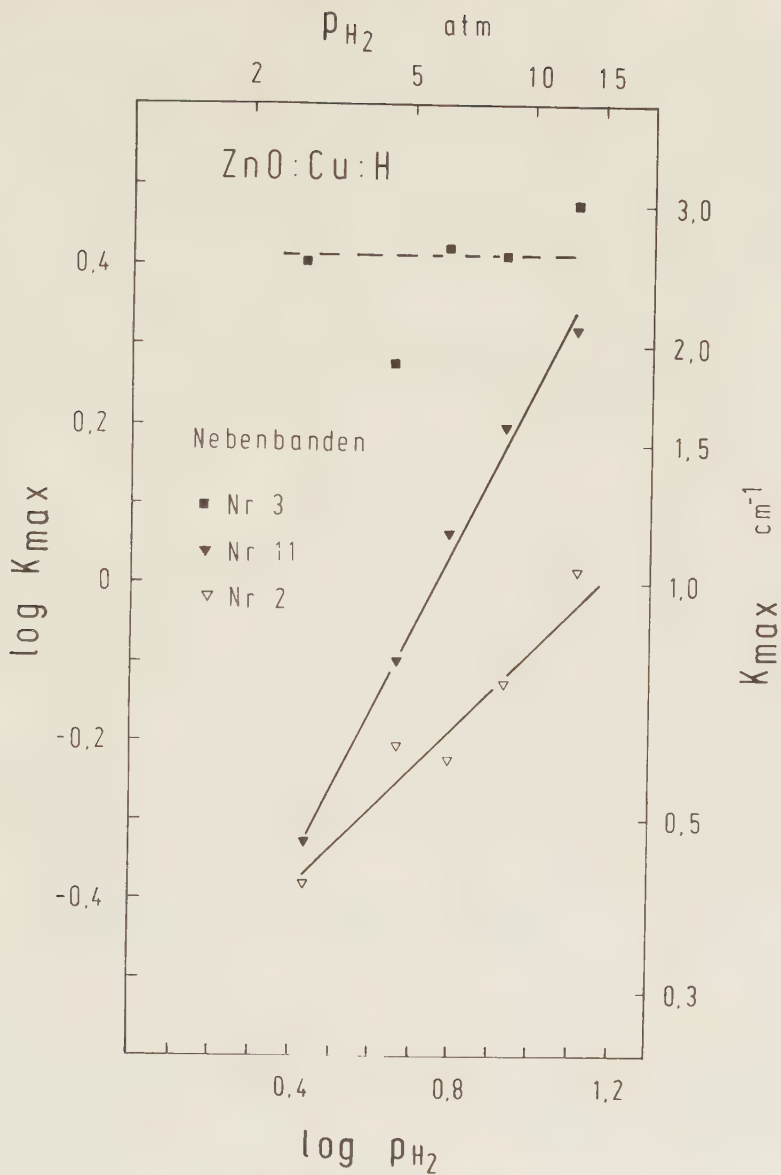


Fig. 20: Maximale Absorptionskonstanten einiger Nebenbanden als Funktion des Dotierungsdruckes

4.2 Ramanmessungen an ZnO:Cu:H:D

Die ideale Ergänzung zu den Absorptionsmessungen bietet der Raman-effekt, da für ihn andere Auswahlregeln gelten als für die Absorption. Ramanmessungen können an unserem Institut nicht durchgeführt werden. Deshalb werden die Messungen am Institut für anorganische Chemie der Universität Erlangen mit einer kommerziellen Apparatur (Fa.Cary Modell 82) aufgezeichnet.

Der anregende Laserstrahl verläuft parallel zur c-Achse der Kristalle und die optische Achse der die Streustrahlung nachweisenden Apparatur steht senkrecht zu ihr. Es wird die unpolarisierte Stokes-Streustrahlung registriert. Zur Anregung stehen 2 Laserlinien zur Verfügung:

grün	514,5 nm	Leistung 200 mW
rot	647,1 nm	Leistung 180 mW

Die Wellenzahlen der Streustrahlung werden mit Δv angegeben und beziehen sich auf die Wellenzahl der anregenden Laserlinie. Da die Intensität der Ramanstrahlung proportional zu λ^{-4} ist (25), wenn mit λ die Wellenlänge der anregenden Laserlinie bezeichnet wird, muß mit der kürzesten verfügbaren Wellenlänge angeregt werden. Vorversuche zeigen aber, daß bei Anregung der ZnO:Cu:H Kristalle mit der grünen Laserlinie im Spektralgebiet $\Delta v > 2000 \text{ cm}^{-1}$ eine breite unstrukturierte Bande, die sich bis $\Delta v \approx 3500 \text{ cm}^{-1}$ erstreckt, gemessen wird. Als Folge der Braunfärbung der Kristalle und der dadurch bedingten resonanten Ramanstreuung ist diese Bande vermutlich eine Lumineszenz. Bei Anregung mit der roten Laserlinie wird diese Bande nicht mehr gemessen. Für $\Delta v < 2000 \text{ cm}^{-1}$ wird deshalb mit der grünen für $\Delta v > 2000 \text{ cm}^{-1}$ mit der roten Laserlinie angeregt.

In Fig.21 ist das an ZnO:Cu:H:D bei 300 K gemessene Ramanspektrum dargestellt. Zum direkten Vergleich werden auch Messungen an undotiertem ZnO registriert, die unter die Meßkurve für ZnO:Cu:H:D gezeichnet sind.

Für beide Kristalle wird qualitativ das gleiche Ramanspektrum beobachtet. Die maximale Abweichung der energetischen Lage zweier sich jeweils entsprechender Streulinien beträgt 4 cm^{-1} (396 cm^{-1} -

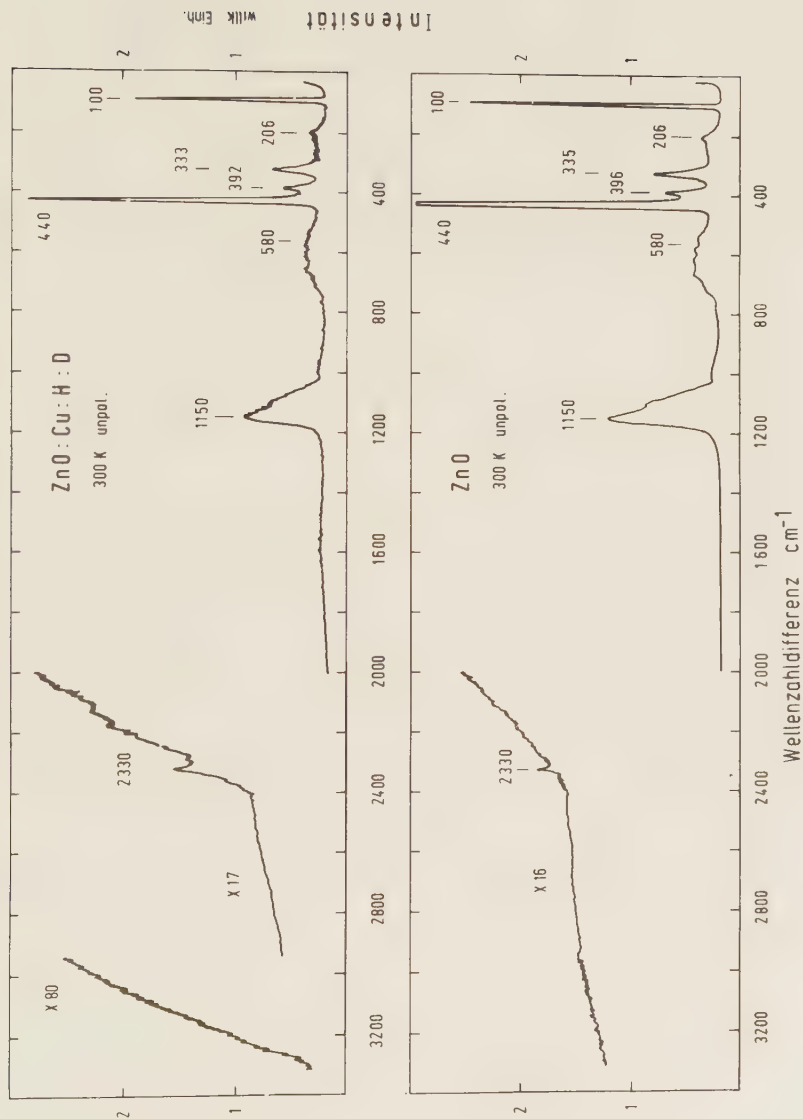


Fig. 21: Raman - Streustrahlung eines ZnO:Cu:H:D und eines ZnO Kristalls

$392 \text{ cm}^{-1} = 4 \text{ cm}^{-1}$). Die geringen Intensitätsunterschiede sind durch kleine unterschiedliche Justierungen der beiden Kristalle bedingt. Im Gebiet $\Delta v > 2000 \text{ cm}^{-1}$ wird an beiden Kristallen bei $\Delta v = 2330 \text{ cm}^{-1}$ eine intensitätsschwache Streulinie beobachtet. Sie entspricht, wie die Messungen des resonanten Ramaneffektes bei UV Anregung zeigen (26), der Anregung eines Multiphononenprozesses ($2330 \text{ cm}^{-1} \approx 4 \cdot 583 \text{ cm}^{-1} = 4 \cdot \omega_{\text{LO}}$).

In der Tabelle IV werden die energetischen Lagen der in dieser Arbeit gemessenen Streulinien verglichen mit Literaturwerten. Die Übereinstimmung ist gut und beweist, daß die gemessenen Streulinien der Anregung der fundamentalen Phononenmoden oder der Anregung von Multiphononen des ZnO entsprechen.

Die Ramanmessungen an den ZnO:Cu:H Kristallen liefern also keine Informationen über die Cu-H Komplexe. Entweder existiert keine diesen Komplexen zuzuschreibende Streustrahlung oder aber die Zentrenkonzentration ist zu gering um meßbare Streuintensitäten zu liefern.

Die Justierung und die Messung des Ramanspektrums nehmen etwa 6 Stunden in Anspruch. Nach dieser Zeit beobachtet man mit dem Auge, daß in der näheren Umgebung des Kristallortes, auf den der Laserstrahl fokussiert worden war, die charakteristische Braunfärbung "ausgebleicht" ist, während der übrige Teil des Kristalls weiter braun verfärbt ist. Daraus kann man schließen, daß auf Grund der Absorption der Laserstrahlung von $\approx 200 \text{ mW}$ der Kristall lokal erwärmt wird und innerhalb der Meßzeit eine Ausdiffusion des Wasserstoffs stattfindet. Während den Ramanmessungen liegt also keine stationäre Zentrenkonzentration vor.

Auch aus diesem Grund scheidet der Ramaneffekt als Untersuchungsmethode für die Cu-H Komplexe aus.

Tabelle IV:

		Energien in cm^{-1}		
Diese Arbeit		nach (27)		nach (28)
ZnO:Cu:H	ZnO	ZnO	Symmetrie- charakter	ZnO
100	100	101	E_2	101
440	440	437	E_2	444
		407	E_1 T	413
392	396	380	A_1 T	380
580	580	583	E_1 L	591
		574	A_1 L	579
206	206	208	} Multiphononen- prozesse	
333	335	334		
500 bis 800	500 bis 800	540 bis 670		
um 1150	um 1150	um 1150		
2330		2343 nach (29)		

5. Modelle

Die in den Abschn. 4.1.2.1 und 4.1.2.2 dargestellten Messungen zeigen, daß die Halbwertsbreiten und die energetischen Lagen der Hauptbanden eine Funktion der Temperatur sind. Qualitativ ergeben sich für die Hauptbanden im Fall der Wasserstoff- und im Fall der Deuterium-Dotierung gleiche Temperaturabhängigkeiten. Quantitativ aber sind die Größen, die die Temperaturabhängigkeiten beschreiben deutlich verschieden. So erhält man z.B. nach Abschn. 4.1.2.1 für die Steigungen m_v der Geraden, die die Energieverschiebung der Hauptbanden beschreiben, im Fall der Wasserstoffdotierung $m_v(H) = 0,096 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ und für den Fall der Deuteriumdotierung $m_v(D) = 0,06 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$. Für das Verhältnis der beiden Steigungen errechnet man:

$$m_v(H)/m_v(D) = \frac{0,096}{0,06} = 1,6$$

Dieser Wert liegt nahe dem Wert, den man für die Wurzel aus dem Verhältnis der Deuteriummasse zur Wasserstoffmasse errechnet:

$$\sqrt{\frac{m(D)}{m(H)}} = \sqrt{\frac{2,014}{1,008}} = 1,4$$

Für die Steigungen m_r der Geraden, die die Temperaturabhängigkeiten der Halbwertsbreiten der Hauptbanden I beschreiben, erhält man entsprechend Abschn. 4.1.2.2:

$$m_r(D)/m_r(H) = \frac{0,14}{0,11} = 1,3$$

Dieser Wert ist ebenfalls etwa gleich der Wurzel aus dem Verhältnis der relativen Atommassen von H und D. Diese Beobachtungen zeigen, daß sich das unterschiedliche Verhalten der Hauptbanden H I und D I bei Temperaturerhöhung wahrscheinlich auf einen Isotopieeffekt zurückführen läßt.

Ziel der vorliegenden Arbeit aber ist die Interpretation des Absorptionslinienspektrums. Das vornehmliche Interesse gilt dem Spektrum der Nebenbanden, das bei Temperaturerhöhung auf Grund einer starken Linienverbreiterung nicht mehr beobachtbar ist.

Deshalb wird in dieser Arbeit keine Interpretation der in den Abschnitten 4.1.2.1 und 4.1.2.2 mitgeteilten Messungen angestrebt. Modelle die die Temperaturabhängigkeiten richtig beschreiben können, sind in Vorbereitung und sollen zu einem späteren Zeitpunkt diskutiert werden.

5.1 Modell der Hauptbande

Im folgenden soll mit Hilfe der im Abschn. 4.1.2. dargestellten Messungen ein Modell für das Auftreten der infrarotaktiven Hauptbande entwickelt werden.

5.1.1. Zuordnung

Entsprechend der Fig. 17 und 18 verschiebt sich bei Deuteriumdottierung die energetische Lage der Hauptbande bei Wasserstoffdottierung von $3191,8 \text{ cm}^{-1}$ nach $2378,9 \text{ cm}^{-1}$. Eine solche Verschiebung erwartet man, falls den Hauptbanden eine ionische Schwingung zugeordnet wird, denn im einfachsten Fall des in einem Potential schwingenden Atoms der Masse m wird bei gleichbleibender Federkonstanten f entsprechend der Formel

$$(1) \quad \omega = \sqrt{\frac{f}{m}}$$

die Frequenz verkleinert. Die Annahme der Konstanz der Federkraft beim Ersatz des H-Atoms durch das D-Atom ist in erster Näherung gerechtfertigt, da H und D als Isotope gleiche elektronische Struktur besitzen und damit annähernd gleiche Federkonstanten. Entsprechend der Formel (1) errechnet man als Frequenz-Verhältnis für die Ionenschwingungen

$$(2) \quad \frac{\omega(H)}{\omega(D)} = \sqrt{\frac{f}{m(H)}} : \sqrt{\frac{f}{m(D)}} = \sqrt{\frac{m(D)}{m(H)}}$$

$$(3) \quad \frac{\omega(H)}{\omega(D)} = \sqrt{\frac{2,0141}{1,0078}} = 1,414$$

Das aus den Messungen entnommene Verhältnis beträgt:

$$(4) \quad \frac{\omega(H)}{\omega(D)} = 3191,8/2378,9 = 1,342$$

Aus der relativ guten Übereinstimmung der beiden Werte kann aber noch nicht gefolgert werden, daß den Hauptbanden die Schwingung eines H- bzw. eines D-Atoms zuzuordnen ist, denn falls in einem Komplex n Wasserstoffatome als Molekül im Potential mit der

Federkonstanten f schwingen, erhält man aus

$$(5) \quad \omega = \sqrt{\frac{f}{n \cdot m}}$$

als Verhältnis der Schwingungsfrequenzen der H- bzw. D-Komplexe ebenfalls den Wert 1,414.

Die Frage, ob ein H-Atom oder Komplexe aus H-Atomen an der Ionenschwingung beteiligt sind, wird von Fig.19 beantwortet, die eine Abhängigkeit der Absorptionskonstanten K entsprechend der Wurzel aus dem Druck des bei der Dotierung angebotenen H_2 -Gases zeigt. Nach (18) diffundieren während der Wasserstoffdiffusion H-Atome und nicht H_2 -Moleküle, daraus folgt für die Absorptionskonstante K der Hauptbande

$$(6) \quad K \sim \sqrt{[H_2]} \quad \text{Fig.19} \quad (18) \quad \sim \sqrt{[H] [H]} \sim [H]$$

Obige Argumente lassen also folgenden Schluß zu:

- 1) Den Hauptbanden müssen Ionenschwingungen zugeordnet werden, an denen nur ein H-Atom bzw. ein D-Atom beteiligt ist.

Die Abweichung zwischen berechnetem und experimentell ermitteltem Frequenzverhältnis beträgt zwar nur 5%, liegt aber deutlich über der Meßgenauigkeit. Deshalb muß das Modell des in einem Potential schwingenden H- bzw. D-Atoms verfeinert werden.

Da die beiden Störstellen H und D im ZnO-Gitter eingebaut sind, können sie nur Schwingungen relativ zu Atomen ausführen. Im einfachsten Fall schwingen dann die beiden Störstellen bei Bildung eines zweiatomigen Moleküls jeweils nur gegen 1 zweiten Partner. Für die Schwingungsfrequenz eines 2-atomigen Moleküls gilt dann ebenfalls Formel (1), wenn nur für die Masse die reduzierte Masse μ des äquivalenten Einkörperproblems eingesetzt wird. In Übereinstimmung mit dem experimentellen Nachweis nur einer Hauptbande bei 10 K besitzt ein 2-atomiges Molekül entsprechend der Zahl der Freiheitsgrade auch nur eine einzige Schwingungsfrequenz. Für Cu-dotiertes ZnO kommen als Atome mit hinreichend großer Konzentration gegenüber denen die Störstellen H bzw. D schwingen

Tabelle V:

Atom X	relative Häufigkeit in %	$w(X,H)/w(X,D)$	Experiment 3191,8 cm ⁻¹ /2378,9 cm ⁻¹
O ₁₆	99,759	1,374	1,342
O ₁₇	0,0374	1,376	
O ₁₈	0,2036	1,378	
Zn ₆₄	48,89	1,403	
Zn ₆₆	27,81	1,4032	
Zn ₆₇	4,07	1,4033	
Zn ₆₈	18,61	1,4035	
Zn ₇₀	0,62	1,4037	
Cu ₆₃	68,94	1,4027	
Cu ₆₅	31,06	1,4030	

können, nur die Isotope des Sauerstoffs, des Zinks und des Kupfers in Frage.

In der Tabelle V ist für alle diese 2-atomigen Moleküle das theoretische Verhältnis der Schwingungsfrequenzen von X-H zu X-D Komplexen berechnet, für das entsprechend den Definitionen

$$(7) \quad m(X) = \text{Masse eines der O, Zn oder Cu Isotope}$$

$$(8) \quad \mu(X,H)^{-1} = m(X)^{-1} + m(H)^{-1}$$

$$(9) \quad \mu(X,D)^{-1} = m(X)^{-1} + m(D)^{-1}$$

gilt:

$$(10) \quad w(X,H)/w(X,D) = \sqrt{\mu(X,D)/\mu(X,H)}$$

Beste Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von 1,342 erhält man für Sauerstoff-Komplexe. Die maximale Abweichung zum experimentellen Wert beträgt nur noch $\approx 2\%$ und liegt im Rahmen der Abweichung, die man für isotope 2-atomige Moleküle auf Grund der Anharmonizitäten im Potentialverlauf erwartet (29).

Wegen der relativen Häufigkeit der Sauerstoffisotope können dann die Hauptbanden mit maximalen Absorptionskonstanten von 130 cm^{-1} (siehe Tab.II) und 72 cm^{-1} (siehe Tab.III) den beiden Komplexen $\text{O}_{16} \text{ H}$ und $\text{O}_{16} \text{ D}$ zugeordnet werden.

Als Erweiterung der Aussage 1) kann also gefolgert werden:

2) Die Hauptbanden der Systeme $\text{ZnO}:\text{Cu}:\text{H}$ und $\text{ZnO}:\text{Cu}:\text{D}$ sind die infrarotaktiven Schwingungen der 2-atomigen Komplexe $\text{O}_{16} \text{ H}$ und $\text{O}_{16} \text{ D}$.

Weitere Beweise für diese Zuordnung sind die 4 folgenden von a) bis d) gekennzeichneten Beobachtungen.

a) Frequenzen der $\text{O}_{18} \text{ H}$ und $\text{O}_{18} \text{ D}$ Komplexe

Die relative Häufigkeit der O_{18} Isotope beträgt 0,2036 %, d.h. eine ionische Schwingung, an der ein O_{18} Atom beteiligt ist, müßte eine viel kleinere Absorptionskonstante als die Hauptbande haben und entsprechend der größeren reduzierten Masse eine kleinere Schwingungsenergie besitzen. Wie man den Figuren 17 u. 18 und den Tabellen II und III entnimmt, liegt im Spektrum der Nebenbanden eine einzige auf der niederenergetischen Seite der Hauptbande. Entsprechend den Tabellen erhält man für die absolute Lage dieser Nebenbanden:

H-Dotierung

D-Dotierung

$3181,8 \text{ cm}^{-1}$

$2364,9 \text{ cm}^{-1}$

Die Zuordnung der Hauptbanden zu O_{16} -Komplexen gestattet, aus der Lage der Hauptbanden die Federkonstanten zu bestimmen, aus denen dann mit Hilfe der reduzierten Massen der O_{18} -Komplexe deren energetische Lage bestimmt werden kann:

Sei u die atomare Masseneinheit

$$u = 1,66043 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

dann folgt:

Hauptbande bei H-Dotierung

$$3191,8 \text{ cm}^{-1}$$

Reduzierte Masse von $O_{16} \text{ H}$

$$0,94809 \text{ u}$$

Hauptbande bei D-Dotierung

$$2378,9 \text{ cm}^{-1}$$

Reduzierte Masse von $O_{16} \text{ D}$

$$1,7888 \text{ u}$$

$$\text{Daraus über } w = \sqrt{\frac{f}{\mu}}$$

Federkonstante für $O_{16} \text{ H}$

$$1,60376 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^{-2} \text{ kg}$$

Reduzierte Masse $O_{18} \text{ H}$

$$0,95439 \text{ u}$$

Federkonstante für $O_{16} \text{ D}$

$$1,68087 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^{-2} \text{ kg}$$

Reduzierte Masse $O_{18} \text{ D}$

$$1,81140 \text{ u}$$

$$\text{Daraus folgt über } w = \sqrt{\frac{f}{\mu}} \text{ mit}$$

den reduzierten Massen der O_{18} Isotope
und der Federkonstanten der O_{16} Komplexe

Nebenbande durch $O_{18} \text{ H}$

$$3181,2 \text{ cm}^{-1}$$

Nebenbande durch $O_{18} \text{ D}$

$$2364,0 \text{ cm}^{-1}$$

Experimentelle Werte nach Tab.II u. III

$$3181,8 \text{ cm}^{-1}$$

$$2364,9 \text{ cm}^{-1}$$

Das Verhältnis zwischen den Absorptionskonstanten der Nebenbanden Nr. -1 und den Absorptionskonstanten der jeweiligen Hauptbande beträgt entsprechend den Tab.II u. III

H-Dotierung

$$0,6/130 = 4,6 \cdot 10^{-3}$$

D-Dotierung

$$0,4/72 = 5,5 \cdot 10^{-3}$$

Für das Verhältnis der relativen Häufigkeit der O_{18} und O_{16} Isotope berechnet man mit Hilfe der Tabelle V:

$$0,2036/99,759 = 2 \cdot 10^{-3}$$

Die Absorptionskonstanten der Nebenbanden Nr. -1 sind also etwa um den Faktor 2,5 größer als es dem Häufigkeitsverhältnis der Sauerstoffisotope entspricht. Vermutlich sind die absoluten Werte der Absorptionskonstanten der Nebenbanden verfälscht durch den dem Spektrum unterlagerten Untergrund (Siehe Fig. 17 u. 18).

Die ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gemessenen Schwingungsfrequenzen der O_{18} Isotope dagegen ist überzeugend.

b) Halbwertsbreiten der Hauptbanden I bei 10K

Faßt man die OH- bzw. OD-Komplexe als klassische mit der Frequenz ω schwingende Dipole der Ladung e und der Masse μ auf, so kann man die aus der Strahlungsdämpfung folgende natürliche Linienbreite Γ z.B. nach (30) abschätzen, entsprechend der Formel

$$(11) \quad \Gamma = \frac{2}{3} \frac{e^2}{\mu c^3} \omega^2$$

c = Lichtgeschwindigkeit

Daraus erhält man:

$$(12) \quad \Gamma(H) \approx 8 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \quad \Gamma(D) \approx 2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$$

Die bei 10 K gemessenen Halbwertsbreiten sind aber nach den Figuren 11 u. 12 um 9 Größenordnungen größer, d.h. die Halbwertsbreiten müssen durch Wechselwirkung mit dem ZnO-Gitter erklärt werden. Da den Hauptbanden dipolerlaubte Übergänge zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand entsprechen, mißt man in einem Absorptionsexperiment als Halbwertsbreite Γ entsprechend Fig. 22 die Summe der Halbwertsbreiten aus den beiden Zuständen, deren energetische Breiten durch die Energiedissipation an das ZnO-Gitter bestimmt werden.

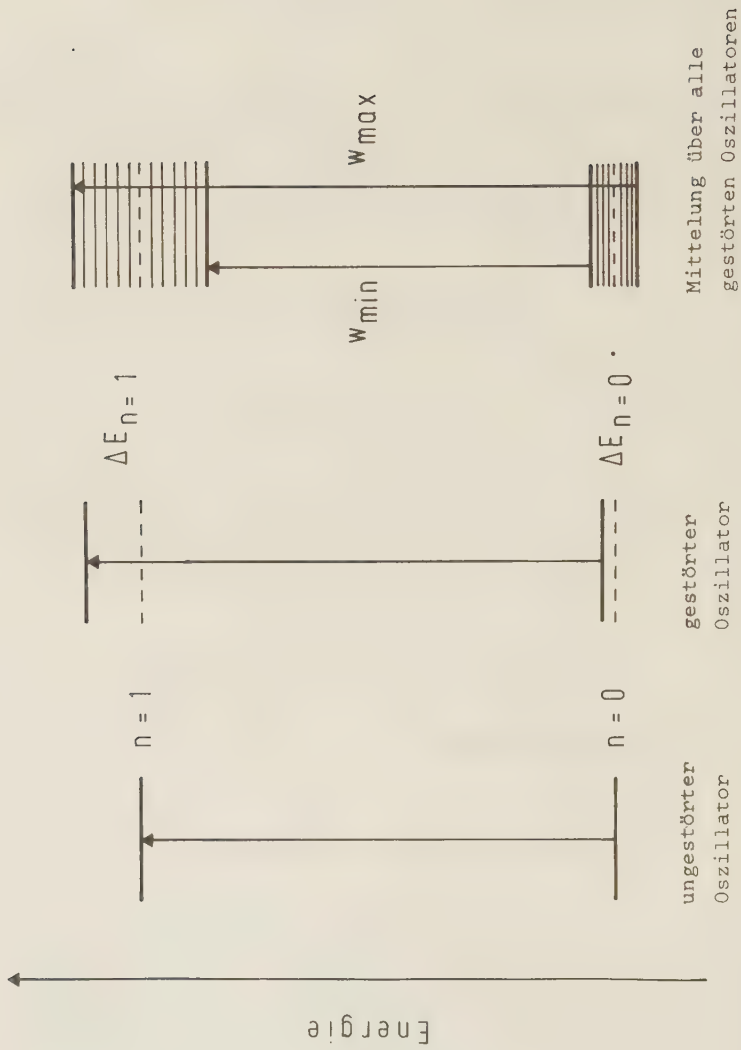


Fig. 22: Schematische Darstellung der Gleichung (17)

Da die Schwingungsfrequenzen der OH- bzw. OD-Komplexe ($3191,8 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $2378,9 \text{ cm}^{-1}$) weit oberhalb der optischen Phononenfrequenz von ZnO liegen (400 cm^{-1} nach (31)) kann man die für die Energiedissipation verantwortlichen anharmonischen Wechselwirkungspotentiale vereinfachend zeitlich konstant setzen und durch eine Mittelwertbildung über alle möglichen Wechselwirkungsprozesse ein effektives Potential definieren. Um zu einer Abschätzung der dadurch bedingten Halbwertsbreiten zu kommen, wird ferner vereinfachend angenommen, daß das effektive Potential für den Grundzustand und den ersten angeregten Zustand gleich und 1-dim. ist. Die OH- bzw. OD-Komplexe schwingen dann unter dem Einfluß eines anharmonischen Potentials, das bei näherungsweise Entwicklung bis zum vierten Glied entsprechend obigen Näherungen geschrieben werden kann:

$$(13) \quad V = 1/2 \mu w^2 x^2 + e_1 x^3 + e_2 x^4 \quad \text{mit}$$

μ = reduzierte Masse des OH bzw. OD Komplexes

w = gemessene Schwingungsfrequenz

e_1, e_2 = Entwicklungskoeffizienten des effektiven anharmonischen Wechselwirkungspotentials

Aus quantenmechanischer Störungsrechnung erhält man für die Energie E_n des schwingenden Oszillators (z.B. nach (32)):

$$(14) \quad E_n = E_n^0 + \Delta E_n \quad \text{mit}$$

$$(15) \quad E_n^0 = h w (n + 1/2)$$

$$(16) \quad \Delta E_n = 3/4 e_2 (\hbar/\mu w)^2 (2n^2 + 2n + 1) \neq f(e_1)$$

Entsprechend obigen Überlegungen gilt:

$$(17) \quad \text{Gemessene Halbwertsbreite} = \Gamma = \Delta E_{n=0} + \Delta E_{n=1}$$

Daraus folgt:

$$(18) \quad \Gamma = 6 \cdot 3/4 e_2 (\hbar/\mu w)^2$$

Da die OH- und OD-Moleküle isotope Moleküle sind, sind nach (29) die Entwicklungskoeffizienten für beide Zentren nur um

$\approx 5\%$ verschieden. Setzt man sie deshalb näherungsweise gleich, so erhält man für das Verhältnis der Halbwertsbreiten bei H- bzw. D-Dotierung

$$(19) \quad \frac{\Gamma(H)}{\Gamma(D)} = \left(\frac{\mu(O\mathcal{D}) \cdot \omega(O\mathcal{D})}{\mu(OH) \cdot \omega(OH)} \right)^2$$

mit $\mu(H) = 0,94809 \text{ u}$ $\mu(D) = 1,78885 \text{ u}$
 $\omega(H) = 3191,8 \text{ cm}^{-1}$ $\omega(D) = 2378,9 \text{ cm}^{-1}$
 $u = \text{atomare Masseneinheit}$
 $= 1,66043 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

errechnet man

$$(20) \quad \Gamma(H)/\Gamma(D) = 1,98$$

Das aus dem Experiment entnommene Verhältnis beträgt bei 10 K

$$(21) \quad \Gamma(H)/\Gamma(D) = 4/2,2 = 1,8 \pm 0,3$$

Unter Berücksichtigung der Meßungenauigkeit und der theoretischen Vereinfachungen ist die Übereinstimmung befriedigend.

c) Absorbierte Leistung

Ein Maß für die von einem gedämpften Oszillator der Masse μ aus der elektromagnetischen Strahlung aufgenommenen Leistung ist das Produkt

$$(22) \quad K_{\max} \cdot \Gamma$$

Wenn $K_{\max}$ die Absorptionskonstante im Maximum der Bande ist.

Speziell gilt (z.B. nach (33))

$$(23) \quad K_{\max} \cdot \Gamma \approx \int k(w) dw = \frac{f \cdot N}{1} \cdot \frac{e^2}{2\pi c \epsilon_0} \cdot \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} \cdot \frac{1}{\mu}$$

f = Oszillatorstärke	c = Lichtgeschwindigkeit
N = Zahl der Oszillatoren	ϵ_0 = Dielektrizitätskonstante
n = Brechungsindex	w = Frequenz
e = Ladung	Γ = Halbwertsbreite

In den Fig.13 u. 14 sind für die Hauptbanden I jeweils für die beiden Polarisationsrichtungen des einfallenden Lichtvektors die Werte für $K_{\max} \cdot \Gamma$ als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die Messungen werden an 2 Bruchstücken des gleichen Cu-dotierten Kristalls vorgenommen. Ein Bruchstück wird mit Wasserstoff, das andere unter gleichen Dotierungsbedingungen mit Deuterium dotiert. Deshalb kann man in erster Näherung annehmen, daß die Zahl der bei der Dotierung gebildeten Komplexe gleich ist. Da ferner bei isotopen Elementen die Ladungen nicht mehr als 5% abweichen sollten (29), ist entsprechend obiger Formel eine Bestimmung des Verhältnisses $K_{\max} \cdot \Gamma(H)$ zu $K_{\max} \cdot \Gamma(D)$ sinnvoll. Wegen des in Abschn.4 geschilderten Meßverfahrens existieren in Fig.13 und 14 i.A. keine Meßpunkte bei exakt gleicher Temperatur. Deshalb wird für beide Polarisationsrichtungen mit einem Meßpunkt der Fig.13 und den durch den Kurvenverlauf der Fig.14 interpolierten Wert und umgekehrt das Verhältnis gebildet. Die so gewonnenen Werte ("halbe Meßpunkte") sind in Fig.23 aufgetragen. Mit Ausnahme der Werte für 10 K ist die Streuung klein und als Mittelwert ergibt sich

$$(24) \quad K_{\max} \cdot \Gamma(H) / K_{\max} \cdot \Gamma(D) = 1,85$$

Mit den Brechzahlwerten für ZnO nach (34,35) ergibt sich aus obiger Formel und den genannten Näherungen das theoretische Verhältnis zu

$$(25) \quad K_{\max} \cdot \Gamma(H) / K_{\max} \cdot \Gamma(D) = 1,92$$

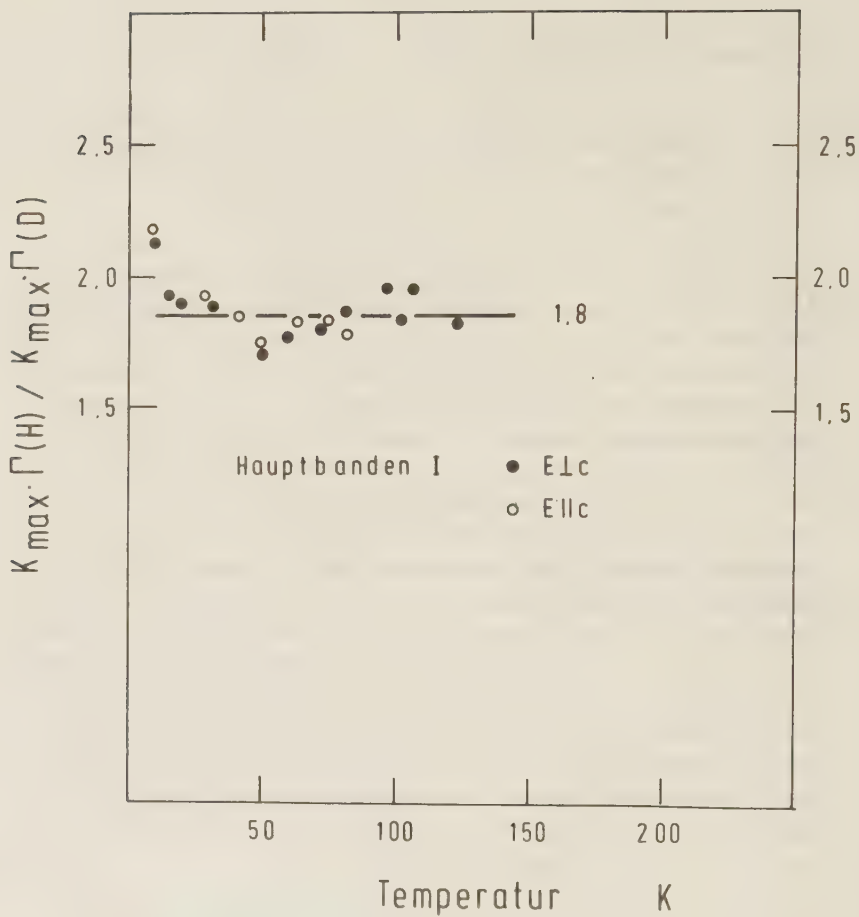


Fig.23: Verhältnis aus den Flächen der Haupt-
 ----- banden HI und DI als Funktion der Temperatur

In Anbetracht des Meß- und Auswerteverfahrens und der Näherungen ist die Übereinstimmung gut.

Auch für die Hauptbanden II kann mit Hilfe der Fig.15 u. 16 das Verhältnis $K_{\max} \cdot I(H)/K_{\max} \cdot I(D)$ gebildet werden. Dieses Verhältnis ist als Funktion der Temperatur nicht konstant, wie Fig.24 zeigt. Bei Temperaturerhöhung wächst das Verhältnis annähernd linear an. Die sich daraus ergebenden Schlußfolgerungen werden in Abschn.5.1.2. diskutiert.

d) Absolute energetische Lage der Hauptbanden I

Da Wasserstoff und Deuterium in erster Näherung gleiche elektronische Struktur besitzen und damit bei Bildung von 2-atomigen Komplexen mit Sauerstoff annähernd gleiche Potentialverhältnisse vorliegen, sollten die Frequenzen der OH- bzw. OD-Ionenschwingungen immer etwa im gleichen Spektralbereich liegen, unabhängig davon, ob die Hydroxylgruppen frei, an Atomgruppen gebunden oder in einem Kristall eingebaut sind. In der Tabelle VI werden einige in der Literatur bekannte Frequenzen von OH- bzw. OD Komplexen angegeben. Der Tabelle entnimmt man, daß die in der vorliegenden Arbeit gemessenen Frequenzen im richtigen Spektralbereich liegen.

Tabelle VI:

Schwingungsfrequenzen in cm^{-1}			
Komplex	H Isotop	D Isotop	Literatur
V^-OH in MgO	3296	2446	(36)
OH in Quarz	3400		(37)
OH Radical	3735	2721	(29)
H_2O	3651	2789	(29)
Alkohole X-OH	3400	2490	(29)
OH in polykr. ZnO	3497	2604	(38)
$\text{ZnO}:\text{Cu}:\text{H}$ Hauptbande I bei 10 K	3191,8	2378,9	diese Arbeit

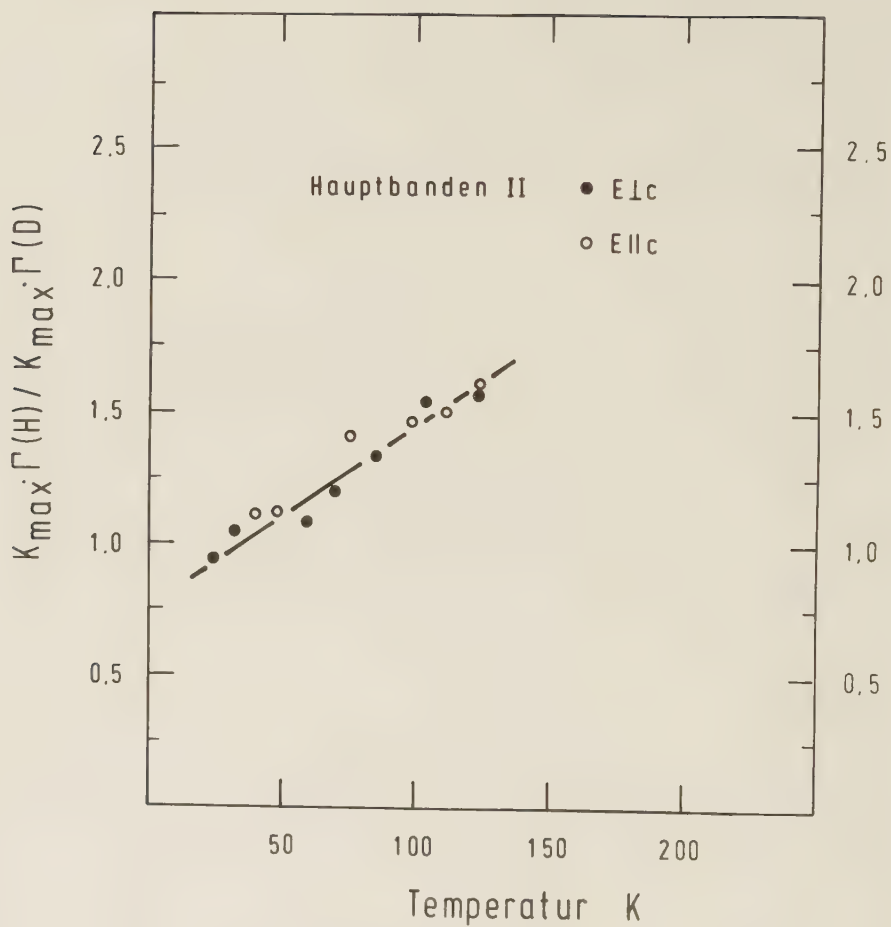


Fig.24: Verhältnis aus den Flächen der Hauptbanden HII und DII als Funktion der Temperatur

Im folgenden Schema werden der besseren Übersicht wegen die oben angeführten Argumente für die Zuordnung der Hauptbanden I zu $O_{16}H$ - und $O_{16}D$ -Komplexen zusammengestellt:

	Theorie		Experiment	
	H-Dotierung	D-Dotierung	H-Dotierung	D-Dotierung
Ionische Schwingung	$w(H) >$	$w(D)$	$3191,8 \text{ cm}^{-1}$	$2378,9 \text{ cm}^{-1}$
2-atomiges Molekül	1 Frequenz		1 Hauptbande bei 10 K	
1 H Atom beteiligt	$K_{\max} \sim [H]$		$K_{\max} \sim [H]$	
1 O Atom beteiligt				
a) Spektralbereich	etwa 3500 cm^{-1}	etwa 2600 cm^{-1}	$3191,8 \text{ cm}^{-1}$	$2378,9 \text{ cm}^{-1}$
b) $w(OH)/w(OD)$	1,374		1,342	
c) $K_{\max} \cdot f(H)/K_{\max} \cdot f(D)$	1,92		1,85	
d) $f(H)/f(D)$ bei 10 K	1,98		$1,8 \pm 3$	
e) Frequenz der O_{18} Isotope	$3181,2 \text{ cm}^{-1}$	$2364,0 \text{ cm}^{-1}$	$3181,8 \text{ cm}^{-1}$	$2364,9 \text{ cm}^{-1}$

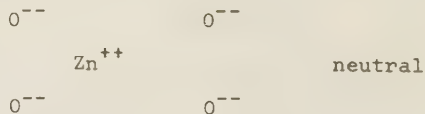
5.1.2. Mikroskopische Struktur

Auffallend ist die Tatsache, daß sich aus den Messungen kein Hinweis auf die Wirkungsweise der Cu-Störstelle ergibt, die Schwingungen der OH- bzw. OD-Komplexe aber nur in Cu-dotiertem ZnO nachgewiesen werden können und so die Frage beantwortet werden muß, ob die Cu-Störstelle an der ionischen Schwingung teilnimmt.

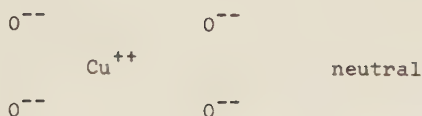
Für die freien Cu-H bzw. Cu-D Moleküle werden die Anregungsenergien der Ionenschwingungen zu 1940 cm^{-1} bzw. 1384 cm^{-1} bestimmt (39). An den Systemen ZnO:Cu:H bzw. ZnO:Cu:D werden bei 300 K in diesem Spektralbereich jedoch keine Absorptionsbanden gemessen (17). Natürlich vorkommendes Kupfer besteht aus einem Isotopengemisch von 30% Cu₆₅ und 70% Cu₆₃. Deshalb erwartet man bei optischer Anregung einer Cu-H bzw. Cu-D Ionenschwingung eine Dublett-Struktur, die wegen der kleinen Massendifferenz der Cu-Isotope mindestens eine Feinstruktur der zugehörigen Absorptionsbande bedingen sollte. An den vorliegenden Proben wird aber bei einem optimalen Auflösungsvermögen von $0,2\text{ cm}^{-1}$ eine unstrukturierte Absorptionsbande gemessen.

Obige Beobachtungen lassen vermuten, daß Cu nicht an der ionischen Schwingung beteiligt ist, sondern nur die zum OH- bzw. OD-Komplex führende elektronische Bindung begünstigt, was durch folgende Überlegung unterstützt wird:

ZnO ist nach (40,41) stark ionisch gebunden. Man kann deshalb ein ZnO-Molekül des Kristalls schematisch in die Papierebene zeichnen:



Aus den ESR Messungen ((10) bis (15)) ist bekannt, daß der überwiegende Teil der Cu-Störstellen auf Zn-Platz eingebaut wird und dort im Ladungszustand Cu⁺⁺ vorliegt. Das Gitter bleibt dabei neutral.



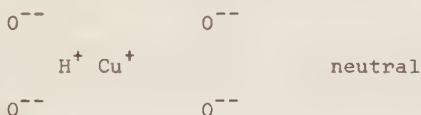
Bei anschließender Wasserstoffdotierung diffundieren nach (18) Wasserstoffatome, die wegen der kleinen Donatorenergie von 51 meV (23,23) ionisiert sind.



Die frei gewordenen Elektronen können ein elektronisches Niveau der Kupferstörstelle besetzen, das 190 meV unter der Leitungsbandkante liegt. Dieses besetzte Niveau entspricht dem Cu^+ -Zustand. Das Gitter wird dabei von neutral nach negativ umgeladen (17).



Diese negative Raumladung kann von diffundierenden Wasserstoffionen H^+ kompensiert werden. Dies geschieht entsprechend den I-R-Messungen durch Bildung der Hydroxylgruppe.



Die Cu^{++} Störstelle, die auf Zn Platz eingebaut wird, ist, wie in Fig.25 dargestellt, von 4 Sauerstoffatomen umgeben.

Die Bindungsachsen der drei Sauerstoffatome Nr.1,2 und 3 ("basale O-Atome") bilden mit der c-Achse des ZnO-Kristalls einen Winkel von $108,4^\circ$ und sind untereinander, nicht aber mit dem Sauerstoffatom Nr.4 ("axiales O-Atom") äquivalent.

Für die Bildung der Hydroxylgruppe stehen also vier Sauerstoffatome zur Verfügung. Dadurch ergeben sich folgende Fragen:

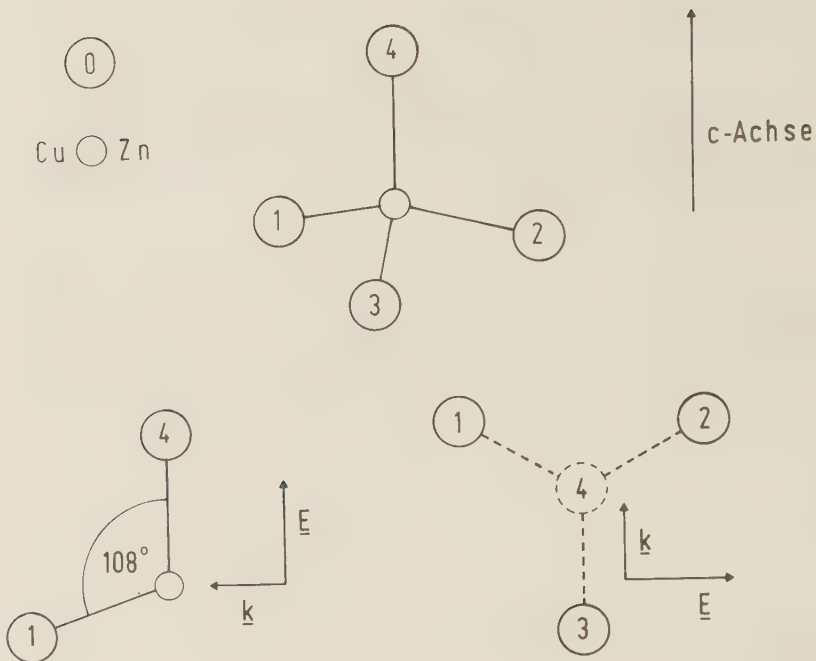


Fig.25 : Der obere Teil der Figur zeigt perspektivisch einen ZnO Tetraeder

Im unteren Teil sind die von den Atomen 1,Cu,4 und 1,3,4 gebildeten Ebenen in die Zeichenebene gelegt.

- 1) Welche der vier Sauerstoffatome werden bei der Hydroxylbindung benutzt?
- 2) Ist nach der Komplexbildung die Dipolachse der Hydroxylgruppe im Kristall frei drehbar oder wird eine Bindungsrichtung stabilisiert?

Zur Beantwortung dieser Fragen tragen Elektronenspinresonanzmessungen (ESR Messungen) an $\text{ZnO}:\text{Cu}:\text{H}$ bei, die an unserem Institut durchgeführt wurden und in (6,7) beschrieben sind. Die für die vorliegende Arbeit wichtigen Ergebnisse sollen hier noch einmal stichpunktartig angeführt werden:

In dem linienreichen ESR-Spektrum können drei Liniengruppen drei bisher nicht bekannten Cu-Zentren zugeordnet werden, die in (6) mit Zentrum I,II,III bezeichnet wurden. Die Struktur der Zentren II und III liefert bei der Interpretation der Nebenzentren wichtige Argumente, die in Abschn.5.2.1. diskutiert werden.

Zentrum I wird identifiziert mit einer Cu^{++} -Störstelle auf Zn-Gitterplatz in einem trigonal verzerrten kubischen Kristallfeld. Vergleichende Messungen an den Systemen $\text{ZnO}:\text{Cu}:\text{H}$ und $\text{ZnO}:\text{Cu}:\text{D}$ zeigen, daß die Linienbreiten des Quartetts der Kupferhyperfeinstruktur bei H-Dotierung um den Faktor 3 größer sind als bei D-Dotierung. Dies kann mit einer unaufgelösten Superhyperfeinstruktur erklärt werden, die zustande kommt, wenn in der Nachbarschaft der paramagnetischen Cu-Störstelle ein H- bzw. D-Atom angenommen wird, denn die magnetischen Kernmomente von H und D unterscheiden sich gerade um den Faktor 3. Die z-Achse des Zentrums bildet mit der c-Achse des ZnO -Kristalls einen Winkel von 111° , der nur um $2,6^\circ$ vom Bindungswinkel des ungestörten Tetraeders ($108,4^\circ$) abweicht, d.h., daß auch nach Kupfer- und anschließender Wasserstoffdotierung die Symmetrie des Gitters nicht wesentlich gestört ist. Deshalb ist es sinnvoll anzunehmen, daß das H- bzw. D-Atom vom Sauerstoffatom aus gesehen etwa in Richtung der ungestörten Tetraederachsen liegt und so die Symmetrie nicht erniedrigt. Da in allen bekannten Komplexen mit endständigen OH-Gruppen der OH-Bindungsabstand $\approx 0,9\text{\AA}$ beträgt (siehe Tabelle VII), liegt das H- bzw. D-Atom

dann ungefähr in der Mitte zwischen dem Sauerstoffatom und der Kupferstörstelle, da die Bindungslänge des ungestörten Tetraeders $\approx 2 \text{ \AA}$ beträgt.

Tabelle VII:

Komplex	OH Bindungsabstand in $\text{\AA}$	
	Bindungsabstand	Literatur
H_2O	0,97	(29)
Ca(OH)_2	0,94	(42)
Mg(OH)_2	0,96	(42)
B(OH)_3	1,03	(43)
OH Radical	0,97	(29)

Aus der Tatsache, daß in den ESR-Messungen nicht eindeutig ein Zentrum I identifiziert werden kann, dessen Symmetrieachse parallel zur c-Achse liegt, wird in (6,17) gefolgert, daß die Wasserstoffatome bei Bildung der Hydroxylgruppe nur die drei basalen Sauerstoffatome beanspruchen. Dies steht im Widerspruch zu folgenden fast analogen Fällen.

Aus (44) und (45) ist bekannt, daß die Störstellen Li und Na in ZnO auf Zn-Gitterplatz eingebaut werden und bei UV-Belichtung ein Loch einfangen können. Dieses Loch kann in axialer oder basaler Lage "getrappt" werden. Bei Li ist die axiale Lage um 13 meV bei Na dagegen die basale Lage um $\approx 25 \text{ meV}$ energetisch bevorzugt (44,45). Bei beiden Störstellen werden also vom Loch die basale und die axiale Lage angenommen, lediglich mit unterschiedlicher Wahrscheinlichkeit. Ferner ist aus (46) bekannt, daß im ungestörten ZnO-Gitter bei Annahme eines rein ionischen Punktgitters die in (6) und (17) ausgeschlossene axiale Lage einer positiven Ladung gerade die energieärmste ist.

Die bei H-Dotierung diffundierenden Wasserstoffionen sind positiv geladen und unterscheiden sich von einem Loch nur durch ihre Masse. Aus diesem und den angeführten Gründen werden in

der vorliegenden Arbeit für die OH- bzw. OD-Komplexe basale und axiale Lagen zugelassen. Daraus wird ein Modell entwickelt, das im Einklang steht mit den Informationen, die aus Fig.13 u. 14 gewonnen werden können:

Jeder mit der Frequenz ω schwingende OH- bzw. OD-Komplex wird bezüglich seines elektromagnetischen Verhaltens beschrieben durch ein sich zeitlich änderndes Dipolmoment p nach

$$p = p_0 \sin \omega t.$$

Die von diesem Dipol aus dem elektromagnetischen Feld der einfallenden Lichtwelle absorbierte Leistung W ist proportional zu p_0^2 (siehe z.B.(47)), also

$$(26) \quad W \sim p_0^2$$

Da jede auf Zn-Gitterplatz eingebaute Cu-Störstelle auf Grund der Ladungsneutralität die Bildung je eines OH- bzw. OD-Komplexes ermöglicht, die Cu-Störstellen aber in statistischer Verteilung vorliegen, absorbiert jeder OH- bzw. OD-Komplex bei resonanter Anregung seiner Eigenfrequenz unabhängig von den anderen Energie aus dem Strahlungsfeld. Zur Berechnung der gesamten von einem H bzw. D dotierten ZnO:Cu-Kristall absorbierten Leistung W_{tot} müssen deshalb die Dipolmomente der Komplexe in axialer und basaler Lage auf die E-Feldrichtung der einfallenden Strahlung projiziert, quadriert und aufsummiert werden.

Zur Berechnung von W_{tot} wird der Wellenvektor des einfallenden Lichtes senkrecht zur c-Achse gewählt und für die beiden Polarisationsrichtungen $E \perp c$ und $E \parallel c$ werden die zugehörigen Werte von $W_{\text{tot}}(E \perp c)$ und $W_{\text{tot}}(E \parallel c)$ berechnet.

In der Polarisationsrichtung $E \perp c$ haben die axialen Hydroxylgruppen keine Komponente in E-Feld-Richtung. Die Dipolmomente der basal liegenden Komplexe werden entsprechend Fig.25 zuerst in die Ebene durch die Sauerstoffatome 1,2 und 3, die senkrecht zur c-Achse liegt, projiziert und anschließend in E-Feld-Richtung.

Sei N_b die Zahl der basalen Komplexe, p_{ob} deren Dipolmoment und ϑ der Tetraederwinkel, dann erhält man für $W_{tot}(E \perp c)$ entsprechend Fig. 25

$$(27) \quad W_{tot}(E \perp c) \sim \underbrace{\frac{2}{3} N_b (p_{ob} \sin \vartheta \cos 30^\circ)^2}_{\substack{\text{Projektion in Ebene} \\ \text{senkrecht c}}} \underbrace{\quad}_{\substack{\text{Projektion auf} \\ \text{E-Richtung}}}$$

Für die Polarisationsrichtung $E \parallel c$ liegen die Dipolmomente der axialen Komplexe parallel zur E-Feld-Richtung, die Dipolmomente der basalen dagegen müssen auf die c-Achse projiziert werden. Wenn N_a die Zahl der axialen Störstellen bezeichnet und p_{oa} deren Dipolmomente, dann erhält man für $W_{tot}(E \parallel c)$

$$(28) \quad W_{tot}(E \parallel c) \sim \underbrace{N_b (p_{ob} \cos \vartheta)^2}_{\substack{\text{Projektion} \\ \text{auf c-Achse}}} + N_a (p_{oa})^2$$

Für die Hauptbanden I sind die experimentell bestimmten Werte für $W_{tot}(E \perp c)$ und $W_{tot}(E \parallel c)$ in den Fig. 13 u. 14 als Funktion der Temperatur dargestellt. Sie wurden über das Produkt aus Halbwertsbreite Γ und Absorptionskonstante K_{max} im Maximum der Absorptionsbande bestimmt, welches nach (47) proportional zur absorbierten Leistung ist. Den Figuren entnimmt man, daß das Polarisationsverhältnis V definiert als

$$(29) \quad V = \frac{W_{tot}(E \perp c)}{W_{tot}(E \parallel c)}$$

temperaturabhängig ist und bei Temperaturerhöhung zu Gunsten von $W_{\text{tot}}(E \perp c)$ vergrößert wird. Entsprechend dem Modell der in axialer und basaler Lage absorbierenden OH- bzw. OD-Komplexe wird diese Änderung der Größe V qualitativ richtig wiedergegeben durch die Annahme, daß bei tiefen Temperaturen die axiale Lage bevorzugt besetzt wird und bei Temperaturerhöhung eine Umbesetzung in die basale Lage erfolgt. Versuchsweise wird deshalb angenommen

$$(30) \quad N_D/N_A = \frac{3}{1} e^{\chi p} \left(- \Delta E / k T \right)$$

T = Temperatur

k = Boltzmannkonstante

ΔE = Energiedifferenz zwischen axialer u. basaler Lage

$3/1$ = Verhältnis der Zustandsdichten

Der Ansatz (30) impliziert, daß für die Hydroxylgruppen als mögliche Lagen nur die axialen und basalen Lagen existieren. Aus Abschnitt 4 ist aber bekannt, daß bei Temperaturerhöhung auf der hochenergetischen Seite der Hauptbande I eine zweite Bande, die Hauptbande II, an Intensität gewinnt. Man könnte dieser Bande die Anregung einer Hydroxylschwingung zuschreiben, bei der der Hydroxylkomplex mit geringfügig veränderter Frequenz um neue Gleichgewichtslagen schwingt, die nur bei höheren Temperaturen eingenommen werden. Dem muß aus folgenden experimentellen Beobachtungen widersprochen werden:

- a) Das Polarisationsverhältnis V der Hauptbanden I ändert sich von $\approx 1,8$ bei 10 K bis zu $\approx 2,8$ bei 150 K (siehe Fig.13 u.14). Für die Hauptbanden II dagegen bleibt es annähernd konstant als Funktion der Temperatur (siehe Fig.15 u.16). Der Mittelwert von V beträgt im Fall der H und D Dotierung $3 \pm 0,2$. Der Intensitätsgewinn der Hauptbanden II ist also wahrscheinlich nicht eine Folge einer thermischen Umbesetzung der Hydroxylgruppen aus den axialen und basalen Lagen in neue Gleichgewichtslagen, da sich dann das Polarisationsverhältnis der Hauptbanden II gemäß einer Besetzungswahrscheinlichkeit ändern müßte.

b) In Fig.24 ist für die Hauptbanden II das Verhältnis

$$K_{\max} \cdot I(H) / K_{\max} \cdot I(D)$$

als Funktion der Temperatur dargestellt. Anders als in Fig.23 (siehe die zugehörige Diskussion in Abschn.5.1.1.c) ist dieses Verhältnis nicht konstant, sondern es wird bei Temperaturerhöhung zu Gunsten von $K_{\max} \cdot I(H)$ vergrößert.

Dies spricht dafür, daß die Oszillatorstärke des zur Hauptbande II gehörenden Übergangs eine Funktion der Temperatur ist. Die für diesen Mechanismus verantwortlichen anharmonischen Glieder des ionischen Potentials sollten dann auf den Wasserstoffkomplex stärkere Einflüsse haben als auf den Deuteriumkomplex, da der Wasserstoffkomplex als der leichtere von beiden die größere Schwingungsamplitude besitzt.

Beide Beobachtungen a) und b) widersprechen also nicht Ansatz (30), weshalb im folgenden mit diesem gearbeitet wird.

Aus der Definitionsgleichung für V und den Gl.(27) u. (28) erhält man dann unter Berücksichtigung des Ansatzes (30)

$$\frac{N_b}{N_a} = \frac{V}{\underbrace{2/3(\sin^2 \theta \cos 30^\circ)^2 - \cos^2 \theta}_X V} = \left(\frac{p_{ob}}{p_{oa}}\right)^2 \cdot 3 \cdot e^{xp(-\Delta E/kT)}$$

Das mikroskopische Modell der OH bzw. OD Komplexe fordert also einen linearen Zusammenhang zwischen $\ln X$ und $1/T$.

$$\ln X = \underbrace{2 \ln \left(\frac{p_{ob}}{p_{oa}} \right)}_c + \ln 3 = - \Delta E/k \cdot T^{-1}$$

c bezeichnet den Achsenabschnitt

Eine exakte Berechnung der Funktion X aus den Meßwerten der Fig.13 und 14 ist unmöglich, da bei dem in Abschn.4 geschilderten Meßverfahren i.A. die Meßpunkte für die beiden Polarisationsrichtungen bei verschiedenen Temperaturen ermittelt werden mußten. Deshalb wird folgendes Auswerteverfahren angewandt.

Aus einer der beiden zu einer bestimmten Polarisationsrichtung gehörenden Meßkurven wird ein Meßpunkt mit zugehöriger Temperatur ausgewählt und über den Kurvenverlauf der zu der anderen Polarisationsrichtung bei gleicher Temperatur gehörende Wert interpoliert. Die so gewonnenen Kurven sind für den Fall der H- bzw. D-Dotierung in Fig.26 u. 27 aufgetragen. Man erkennt, daß im Temperaturintervall $25\text{ K} < T < 100\text{ K}$ eine Gerade die beste Anpassung an die Meßpunkte darstellt. Für $T < 25\text{ K}$ ist der Geraden eine additive Konstante überlagert. Vermutlich bedeutet dies, daß sich für Temperaturen kleiner 25 K während der Meßzeit kein thermisches Gleichgewicht einstellen kann und so der zu 25 K gehörende Zustand "eingefroren" wird.

Aus dem Achsenabschnitt der Funktion $\ln X$ errechnet man aus Fig.26 und Fig.27

$$p_{O_a} \approx 0,4 p_{O_b}$$

und aus der Steigung der für $T > 25\text{ K}$ gültigen Geraden erhält man für den Fall der Wasserstoff - und Deuteriumdotierung

$$\Delta E \approx 2,3\text{ meV}$$

Die kleine Aktivierungsenergie von 2,3 meV wird verständlich, wenn man bedenkt, daß Cu^{++} mit einem Ionenradius von $0,72\text{ \AA}$ fast den gleichen Radius wie Zn^{++} , nämlich $0,74\text{ \AA}$ besitzt (48), beide Ionen $3d^n$ Elektronenkonfigurationen aufweisen, die Bildung der Hydroxylgruppe die Ladungsneutralität erhält und so die Störung des ZnO-Gitters minimal ist.

Wenn die Störung des Gitters minimal ist, dann erwartet man wie für das ungestörte ZnO Gitter:

$$p_{O_a} = p_{O_b}$$

Fig. 26:

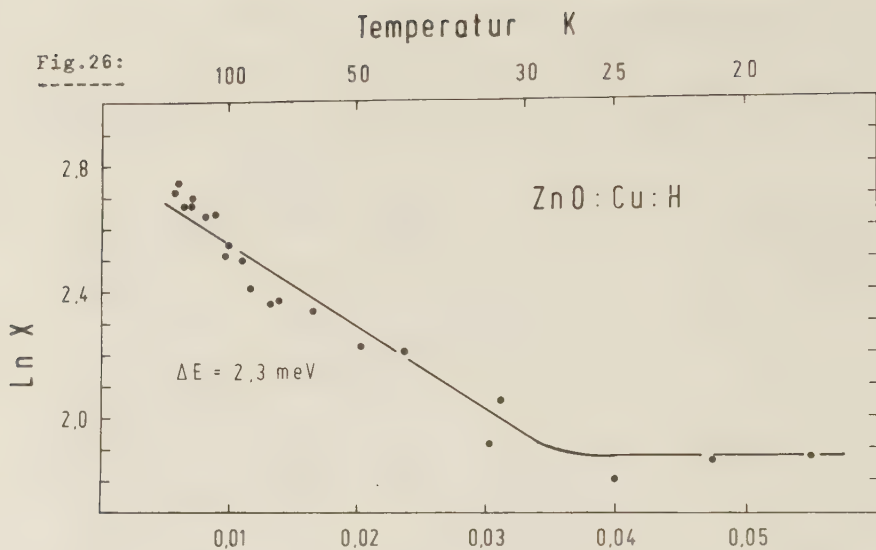
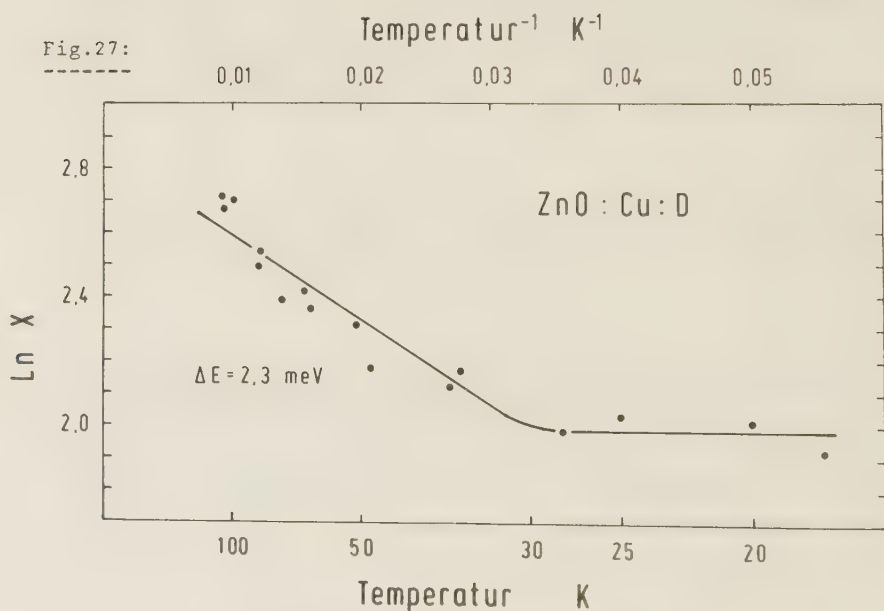


Fig. 27:



Beschreibung siehe Text

Der experimentelle Befund

$$p_{O_a} = 0,4 p_{O_b}$$

deutet dann darauf hin, daß das Modell der in basaler und axialer Lage absorbierenden Hydroxylkomplexe quantitativ nicht exakt ist. Mögliche Fehlerquellen sind im Meß- und Auswerteverfahren zu suchen (siehe Abschn.4).

Qualitativ aber erklärt das Modell die Meßgrößen der Figuren 13,14,26 u. 27, so daß mindestens gefolgert werden darf:

- 3) Die OH- bzw. OD-Komplexe nehmen basale und axiale Lagen ein. Die axiale Lage ist gegenüber der basalen energetisch bevorzugt.

5.1.3. Zusammenfassung des Modells der Hauptbande

In einer Kurzfassung besagt das mit allen Messungen an der Hauptbande konsistente Modell der H- bzw. D-Komplexe:

Die infrarotaktive Hauptbande I ist die ionische Grundschiwingung eines $O_{16}H$ ($O_{16}D$)-Komplexes, der im kupferdotierten Zinkoxyd auf Grund der ladungskompensierenden Wirkung der Cu^{+} -Störstelle gebildet wird. Die OH(OD)-Komplexe nehmen in der nächsten Nachbarschaft der Cu-Störstelle axiale und basale Lagen ein, wobei ihre Dipolmomente in Richtung der Tetraederachsen des ungestörten ZnO-Gitters stabilisiert werden. Die axiale Lage der Komplexe ist energetisch gegenüber der nichtaxialen bevorzugt.

Die Stabilisierung der Dipolachsen der Komplexe in Richtung der Tetraederbindungsrichtungen liefert ein wichtiges Argument zur Interpretation des Linienspektrums der Nebenbanden (siehe Abschn.5.2.1.).

5.2 Modell der Nebenbanden

5.2.1. Entwicklung

Den Figuren 17 u. 18 entnimmt man, daß alle bisher nicht identifizierten Nebenbanden auf der hochenergetischen Seite der Hauptbanden liegen. Der maximale energetische Abstand zwischen der Hauptbande und den Nebenbanden am System $\text{ZnO}:\text{Cu}:\text{H}$ beträgt 310 cm^{-1} . Das berechnete ZnO Phononenspektrum (49), das an singuläre, aus Neutronenbeugungen bestimmte Meßpunkte angepaßt wurde, erstreckt sich von 0 bis $\approx 600 \text{ cm}^{-1}$. Aus diesem Grund und in Analogie zu den am U-Zentrum in den Alkalihalogeniden auftretenden "Seitenbändern" (52) wird in (17) gefolgert, daß der optischen Anregung der Nebenbanden im System $\text{ZnO}:\text{Cu}:\text{H}$ ein "Summationsprozeß" zugeordnet werden muß, bei dem unter gleichzeitiger Emission eines Gitterphonons die Grundschiwingung des OH-Komplexes angeregt wird.

Die diskrete Natur des Linienspektrums der Nebenbanden wird erklärt durch die Annahme, daß der OH-Cu-Komplex die Gitterperiodizität und Gittersymmetrie so stark stört, daß die Quasi-Impulserhaltung zusammenbricht und somit über elektrische Dipolanregung Phononen mit beliebigem Wellenvektor k erzeugt werden können. Da die kritischen Punkte der Phononendispersionskurve maximale Zustandsdichten besitzen, werden dann die Energiedifferenzen zwischen der Hauptbande und den Nebenbanden den Energien kritischer Punkte mit Wellenvektor $k \neq 0$ zugeordnet. Diese Zuordnung erklärt zwar die diskrete Natur der Nebenbanden, nicht aber deren kleine Halbwertsbreiten von $\approx 3 \text{ cm}^{-1}$.

Aus den optischen Absorptionsmessungen im Gebiet von 2μ bis 9μ (53,54) folgt, daß gerade in ZnO Multiphononenprozesse große Übergangswahrscheinlichkeiten besitzen, anharmonische Glieder im Gitterpotential also nicht von verschwindender Größenordnung sind, und deshalb Mehrfach-Phononenprozesse, die zur Linienverbreiterung beitragen, nicht wie in (17) ausgeschlossen werden dürfen. In den Alkalihalogeniden z.B. betragen die Halbwertsbreiten der strukturierten aber nicht diskreten Phononenseitenbanden 30 cm^{-1} (52). An den vorliegenden Proben sind die Linienbreiten um den Faktor 10 kleiner. Dieser große Unterschied in den Linienbreiten weist darauf hin,

daß die Interpretation des Linienspektrums der Nebenbanden als Summationsprozesse unter Beteiligung von ZnO-Phononen fragwürdig ist. Vergleichende Messungen an den Systemen ZnO:Cu:H und ZnO:Cu:D, die in (17) aus apparativen Gründen nicht möglich waren, beweisen, wie im folgenden ausgeführt wird, daß obige Interpretation falsch ist.

Durch Bildung der OH(OD)-Komplexe wird ein Wirtsatom des ZnO-Gitters ersetzt durch ein Störatom der Masse μ mit

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m(O)} + \frac{1}{m(H)}$$

Daraus resultieren Änderungen des Phononspektrums, die qualitativ an einer Modellrechnung der gestörten 1-dim linearen Kette studiert werden können. (siehe z.B. (55))

Sei $\omega_{\max}$ die maximale Phononenfrequenz der 1-dim ungestörten Kette, M die Atommasse und μ die Masse des Störatoms auf Gitterplatz. Dann folgt für positiven Massendefekt ξ , definiert als $\xi = \frac{M - \mu}{M}$, aus der Modellrechnung:

- a) Durch die Störung entsteht eine "Local Mode" mit einer Frequenz $\omega_L > \omega_{\max}$

$$\omega_L = \omega_{\max} (1 - \xi^2)^{-1/2} = f(\xi) = f(\mu)$$

- b) Die Phononenfrequenzen der gestörten Kette sind ungleich der der ungestörten. Die Energieänderungen sind aber kleiner als die Energieunterschiede zwischen zwei Moden zu zwei aufeinanderfolgenden k Werten im diskreten k-Raum der Phononendispersionskurve.

Für H- bzw. D-dotiertes ZnO:Cu ist der Massendefekt ξ jeweils positiv. Die beiden Hauptbanden ($3191,8 \text{ cm}^{-1}$ bei H-Dotierung; $2378,9 \text{ cm}^{-1}$ bei D-Dotierung) entsprechen der "Local Mode" nach Aussage a) der Modellrechnung ($\omega_{\max}$ für ZnO $\approx 400 \text{ cm}^{-1}$).

Aus der Aussage b) kann gefolgert werden, daß die Phononenfrequenzen der beiden Systeme ZnO:Cu:H und ZnO:Cu:D grundsätzlich verschieden sind. Wegen der quasikontinuierlichen Phononendispersionskurve des ungestörten ZnO Gitters sind die Energieunterschiede aber sicher kleiner als 3 cm^{-1} . Da die Halbwertsbreiten der Nebenbanden $\approx 3 \text{ cm}^{-1}$ betragen, sind diese Energieverschiebungen experimentell nicht bestimmbar. Falls die Interpretation der Nebenbanden als Summationsbanden unter Beteiligung von ZnO -Phononen richtig ist, sollte deshalb das energetische Spektrum der Nebenbanden bei H- und D-Dotierung im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch sein.

In den Figuren 17 u. 18 sind für die beiden Polarisationsrichtungen $E_{\perp c}$ und $E_{\parallel c}$ im gleichen Maßstab die Spektren der Nebenbanden untereinander gezeichnet. Dadurch wird die "Stauchung" des D-Spektrums im Vergleich zum H-Spektrum deutlich. Die Wellenzahldifferenzen der Nebenbanden zur jeweiligen Hauptbande sind für H- bzw. D-Dotierung deutlich verschieden. Im Mittel sind die Energiedifferenzen im D-Spektrum um den Faktor 1,34 kleiner als im H-Spektrum, was einer Energieverschiebung der ZnO -Phononenfrequenzen entsprechen müßte, die weit oberhalb der Grenze liegt, die aus der Modellrechnung an der 1-dim gestörten linearen Kette abgeschätzt werden kann. Daraus folgt eindeutig:

- 1) Das Spektrum der Nebenbanden kann nicht mit Summationsbanden unter Beteiligung von ZnO -Phononen erklärt werden. Vielmehr läßt die "Stauchung" des D-Spektrums im Vergleich zum H-Spektrum vermuten, daß auch den Nebenbanden ionische Schwingungen von H- bzw. D-Komplexen zugeordnet werden müssen. Bestätigt wird diese Vermutung durch die Tab.VIII, in der die absoluten Frequenzen zweier sich jeweils entsprechender Nebenbanden im H- bzw. D-Spektrum ins Verhältnis gesetzt werden. Der Tabelle entnimmt man, daß das Verhältnis $w(H)/w(D)$ für alle Nebenbanden zwischen 1,34 und 1,35 liegt, also nahe dem Wert 1,342, der für das Frequenzverhältnis der Hauptbanden ermittelt wird. Daraus kann gefolgert werden:

Tabelle VIII:

Nebenbande Nr.	absolute energetische Lage cm ⁻¹		Verhältnis
	H - Dot	D - Dot	
-1	3181,8	2364,9	1,345
0	3191,8	2378,9	1,342
1	3228,8	2411,9	1,339
2	3262,3	2428,4	1,343
3	3273,8	2436,4	1,344
4	3282,3	2442,4	1,344
5	3300,8	2461,4	1,341
6	3304,8	2466,4	1,339
7	3310,3	2469,9	1,340
8	3324,3	2475,9	1,343
9	3332,3	2480,9	1,343
10	3347,3	2484,4	1,347
11	3374,8	2504,9	1,347
12	3387,8	2516,9	1,346
13	3407,8	2527,9	1,348
14	3409,8	2529,9	1,348
15	3433,3	2547,9	1,347
16	3466,8	2567,9	1,350
17	3471,8	2569,9	1,351
18	3497,8	2589,9	1,351

2) Auch den Nebenbanden entsprechen ionische Schwingungen, an denen H- bzw. D-Atome teilnehmen.

Wie bei den Hauptbanden, so sollte auch bei den Nebenbanden über eine Reaktionskinetik aus der Messung der Absorptionskonstanten der Nebenbanden als Funktion des bei der Dotierung angebotenen H_2 -Druckes Rückschlüsse auf die Zahl der schwingenden H- bzw. D-Atome möglich sein. Die Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der Absorptionskonstanten der Nebenbanden birgt aber relativ große und nur mit viel technischem Aufwand vermeidbare Meßungenauigkeiten in sich: Um das Spektrum der Nebenbanden in den beiden Polarisationsrichtungen $E \perp c$ und $E \parallel c$ messen zu können, muß der Wellenvektor k des einfallenden Lichtes senkrecht zur c -Achse gewählt werden. Die bei der Züchtung mit Cu dotierten Kristalle kristallisieren in sechseckiger "Bleistiftform" mit der c -Achse parallel zur Längsausdehnung. Ihr Querschnitt senkrecht zur c -Achse beträgt $\approx 10 \text{ mm}^2$. Wegen der daraus resultierenden Schichtdicke von $\approx 3 \text{ mm}$ senkrecht zur c -Achse machen sich bei der Bestimmung der kleinen Absorptionskonstanten der Nebenbanden Inhomogenitäten in der Störstellenkonzentration stark bemerkbar. Für Cu-dotiertes ZnO betragen die mit einem Atomabsorptionsspektrometer an Bruchstücken ein und desselben Kristalls nachgewiesenen Konzentrationschwankungen schon bis zu 20%, so daß bei anschließender H- bzw. D-Dotierung nicht mit einer homogenen Cu-H-Störstellenkonzentration zu rechnen ist. Erschwerend kommt hinzu, daß dem Linienspektrum der Nebenbanden ein Untergrund unterlagert ist, der in nicht erkennbarer Systematik von Kristall zu Kristall verschieden ist (siehe Fig.17 u.18) und so die Absorptionskonstanten der Nebenbanden sinnvollerweise nur als Absorptionskonstanten bezogen auf den Untergrund als Intensitätsnullpunkt bestimmt werden können.

Wenn trotz dieser Bedenken die Absorptionskonstante als Funktion des H_2 -Druckes untersucht wird, so muß man sich darüber im klaren sein, daß die Ergebnisse dieser Messungen nur dann wertvoll sind, wenn sie sich konsistent in das Modell der Nebenbanden einbeziehen lassen.

In der Fig.20 ist stellvertretend für alle anderen Neben-

banden in doppelt-logarithmischem Maßstab die Abhängigkeit der Absorptionskonstante vom H_2 -Dotierungsdruck dargestellt. Die Nebenbande Nr.3 zeigt keine erkennbare Konzentrationsabhängigkeit, die Absorptionskonstante der Nebenbande Nr.11 wächst linear, die der Nebenbande Nr.2 entsprechend der Wurzel aus dem H_2 -Dotierungsdruck.

$$K(\text{Nr.3}) \neq f([\bar{H}_2])$$

$$K(\text{Nr.2}) \sim \sqrt{[H_2]}$$

$$K(\text{Nr.11}) \sim [\bar{H}_2]$$

Alle anderen Nebenbanden zeigen eine Konzentrationsabhängigkeit, die zwischen diesen drei Extremfällen liegt. Wegen der oben geschilderten Meßungenauigkeiten darf aus Fig.20 aber mindestens gefolgert werden:

3) An jeder Ionenschwingung einer Nebenbande sind nicht mehr als zwei H-Atome beteiligt.

Wenn zwei Atome des Störstellenkomplexes Wasserstoff- bzw. Deuteriumatome sind, dann müssen bei Dotierung eines $ZnO:Cu$ -Kristalls mit Hilfe eines Wasserstoff-Deuterium-Gemisches ("gemischte Dotierung") neue Komplexe entstehen, bei denen das eine Wasserstoffatom durch ein Deuteriumatom ersetzt ist, so daß neben den durch reine H- bzw. reine D-Dotierung entstandenen H-H- bzw. D-D-Komplexen auch H-D-Komplexe vorliegen. Aus diesem Grund werden $ZnO:Cu$ -Kristalle nach dem in Abschn.2 geschilderten Verfahren gleichzeitig mit Wasserstoff und Deuterium dotiert, indem während des Diffusionsvorgangs ein 1:1-Gemisch aus einem H_2 - und einem D_2 -Gas angeboten wird. Die an den so präparierten Kristallen gemessenen Spektren sind in Fig.28 dargestellt. Zur besseren Übersicht sind die Absorptionskonstanten anders als in Fig.17 u. 18 nur schematisch auf der Energieskala eingezeichnet, ohne Angabe des Untergrunds. Die Absorptionskonstanten beziehen sich also auf den Untergrund als Intensitätsnullpunkt.

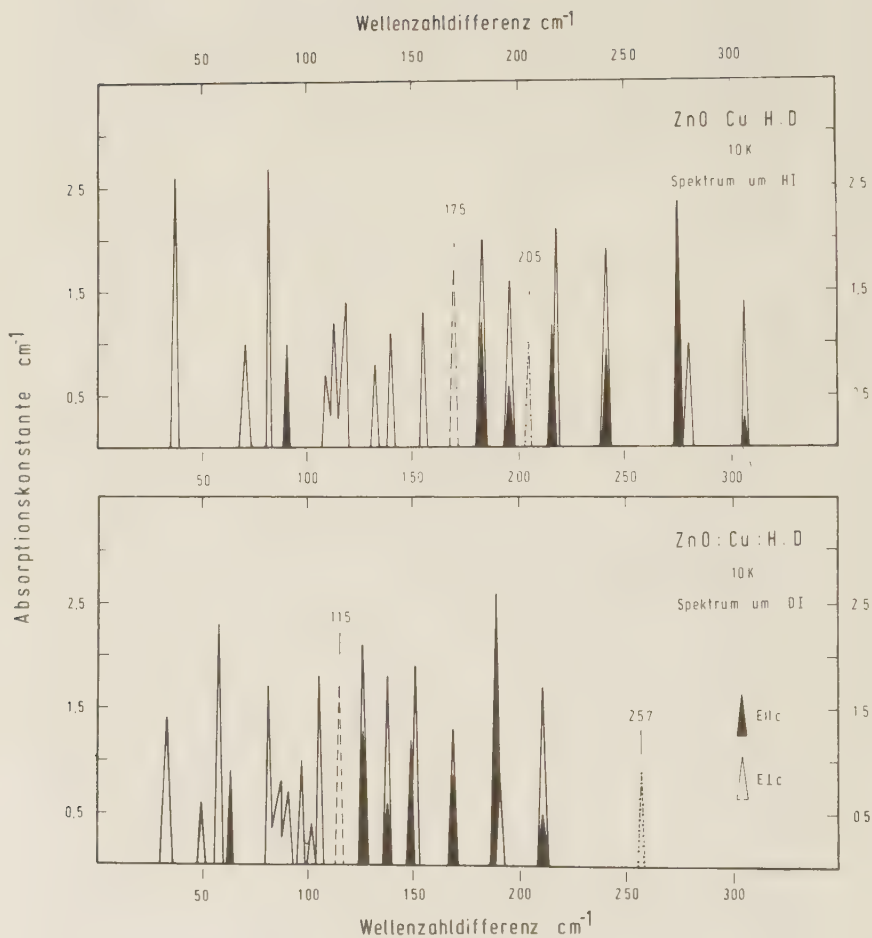


Fig.28: Spektrum der Nebenbanden für ZnO : Cu : H : D

Die energetischen Lagen der Nebenbanden sind als Wellenzahldifferenzen zu den Hauptbanden I dargestellt.

HI : 3191,8 cm^{-1}

DI : 2378,9 cm^{-1}

Ein Vergleich dieses Spektrums mit den Spektren bei reiner H- bzw. reiner D-Dotierung (siehe Fig.17 u.18) zeigt, daß an dem System $\text{ZnO}:\text{CuH}:\text{D}$ mit Ausnahme von vier Absorptionslinien im Rahmen der Meßgenauigkeit das reine H-Spektrum um $3191,8 \text{ cm}^{-1}$ und das reine D-Spektrum um $2378,9 \text{ cm}^{-1}$ gleichzeitig gemessen wird. Zwei der vier neu entstandenen Linien werden an allen gemischt dotierten $\text{ZnO}:\text{Cu}$ -Kristallen gemessen. Diese beiden Linien sind im Spektrum gestrichelt eingezeichnet, die zwei anderen Linien dagegen werden jeweils nur einmal an insgesamt sechs gemischt dotierten $\text{ZnO}:\text{Cu}$ -Kristallen beobachtet. Diese Linien sind deshalb punktiert eingezeichnet. Für die 4, nur bei gemischter Dotierung meßbaren Linien, werden die absoluten energetischen Lagen und die Wellenzahldifferenzen zur nächstgelegenen Hauptbande wie folgt bestimmt:

Energie cm^{-1}		Wellenzahldifferenz zur OH Hauptbande cm^{-1}
gestrichelt	3366,8	175,0
punktiert	3396,8	205,0
Energie cm^{-1}		Wellenzahldifferenz zur OD Hauptbande cm^{-1}
gestrichelt	2493,9	115,0
punktiert	2635,9	257,0

Das Auftreten ["]neuer Nebenbanden bei gemischter Dotierung beweist eindeutig, daß mindestens bei einigen den Nebenbanden zugeordneten Ionenschwingungen mehr als ein H- bzw. ein D-Atom beteiligt ist. Überraschend ist die energetische Lage dieser Nebenbanden, die entsprechend obiger Tabelle im Spektrum der OH- bzw. im Spektrum der OD-Nebenbanden liegen. Da die durch die gemischte Dotierung entstehenden H-D-Komplexe schwerer als die H-H-, aber leichter als die D-D-Komplexe sind, erwartet man unter der Annahme etwa gleicher Federkonstanten der drei Isotopen Komplexe, daß die Frequenz

der H-D-Komplexe zwischen den Linienspektren bei H-Dotierung und bei D-Dotierung liegt.

In diesem Spektralbereich können aber keine Absorptionslinien gemessen werden. Zur Erklärung der absoluten energetischen Lagen der vier nur bei gemischter Dotierung beobachteten Linien, muß deshalb zunächst nach einem physikalischen Mechanismus gesucht werden, der qualitativ die Lage der vier Linien auf der Frequenzskala richtig wiedergibt. Wie im folgenden gezeigt wird, leistet dies das Modell der harmonisch gekoppelten Oszillatoren:

Gegeben seien zwei 1-dim harmonische Oszillatoren der Frequenzen w_1 und w_2 . m_1 und m_2 seien die entsprechenden Massen und f_1 , f_2 die Federkonstanten. Werden diese beiden Oszillatoren über ein Potential der Federkonstanten f gekoppelt und hängt diese Kopplung nur linear vom Relativabstand der beiden schwingenden Massen m_1 und m_2 ab ("harmonische Kopplung"), so erhält man für das gekoppelte System zwei Frequenzen, die mit w_+ und w_- bezeichnet werden, entsprechend nachfolgender Formel:

$$w_+^2 = \frac{w_1'^2 + w_2'^2}{2} + \sqrt{\left| \frac{w_1'^2 - w_2'^2}{2} \right| + \frac{f^2}{m_1 m_2}}$$

$$w_-^2 = \frac{w_1'^2 + w_2'^2}{2} - \sqrt{\left| \frac{w_1'^2 - w_2'^2}{2} \right| + \frac{f^2}{m_1 m_2}}$$

mit

$$w_1'^2 = w_1^2 + \frac{f}{m_1}$$

$$w_2'^2 = w_2^2 + \frac{f}{m_2}$$

Die beiden Formeln lassen sich leicht auf einer w^2 -Frequenzskala diskutieren, wie es in Fig.29 für den Fall kleiner Kopplungskonstanten f qualitativ geschehen ist. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit wurde, wie es den H-H- bzw. D-D-

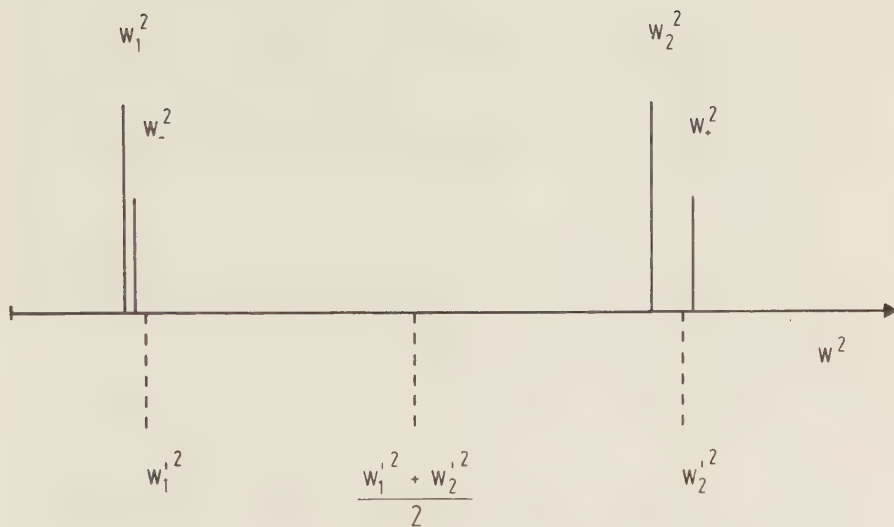


Fig.29: Schematische Darstellung der Frequenzen
 ----- schwach gekoppelter Oszillatoren

Komplexen entspricht, angenommen:

$$w_2 > w_1 \quad \text{mit} \quad m_2 < m_1$$

Die gestrichelt nach unten gezeichneten Linien sind Hilfslinien, aus denen die relativen Lagen der Schwingungsfrequenzen des gekoppelten Systems folgen.

Man erkennt, daß die Frequenzen w_+ und w_- des gekoppelten Systems in der Nähe der Frequenzen w_1 und w_2 der ungekoppelten Oszillatoren liegen, nicht aber ungefähr in der Mitte zwischen w_1 und w_2 .

Jeweils zwei der vier nur bei gemischter Dotierung beobachtbaren Nebenbanden liegen auf der hochenergetischen Seite der OH- bzw. OD-Hauptbande. Ihre energetischen Abstände zur nächstgelegenen Hauptbande sind klein (175 cm^{-1} , 205 cm^{-1} , 115 cm^{-1} , 257 cm^{-1}) im Vergleich zum energetischen Abstand der Hauptbanden ($3191,8 \text{ cm}^{-1} - 2378,9 \text{ cm}^{-1} = 812,9 \text{ cm}^{-1}$).

4) Die energetische Lage der vier nur bei gemischter Dotierung auftretenden Nebenbanden wird qualitativ richtig wiedergegeben durch harmonische Kopplung von Oszillatoren.

Die Hauptbanden wurden im Abschn.5 der optischen Anregung der Grundswingungen von $\text{O}_{16}\text{H-}$ bzw. $\text{O}_{16}\text{D-}$ Komplexen zugeordnet. Daher liegt es nahe, die in der Aussage 4 genannten gekoppelten Oszillatoren mit gekoppelten OH - OD - Komplexen zu identifizieren. Wenn bei gemischter Dotierung OH - OD - Komplexe entstehen, dann müssen bei "reiner" H- bzw. "reiner" D-Dotierung auch Komplexe der Form OH-OH und OD-OD gebildet werden. Die Frequenzen der Nebenbanden in den Systemen ZnO:Cu:H , ZnO:Cu:D und ZnO:Cu:H:D entsprechen dann vermutlich den Frequenzen gekoppelter Oszillatoren der Konfiguration OH-OH, OD-OD und OH-OD. Die für die Kopplung verantwortliche Wechselwirkung ist dann eine elektromagnetische, da die OH- bzw. OD-Komplexe Dipolcharakter besitzen. Da

die Wechselwirkungsenergie zweier Dipole bei Annahme der Gültigkeit der Dipolnäherung proportional zu $1/R^3$ ist, wenn R den Relativabstand der Dipole bezeichnet, kommen zur Interpretation des Spektrums der Nebenbanden nur engbenachbarte Dipole in Frage. Aus dem Modell der Hauptbande ist bekannt, daß je eine Cu-Störstelle auf Zn-Platz aus Gründen der Ladungsneutralität je eine OH- bzw. OD-Bildung begünstigt. Die Frage: "Gibt es engbenachbarte OH-OH- bzw. OD-OD- oder OH-OD-Komplexe", wird dadurch reduziert auf die Frage: "Gibt es Cu-Cu-Assoziate?".

An Cu-dotiertem ZnO liegen Messungen der Leitfähigkeit bei Raumtemperatur als Funktion der Kupferkonzentration vor (5). Für Störstellenkonzentrationen größer 10^{18} cm^{-3} fällt die Leitfähigkeit mit wachsender Kupferkonzentration umgekehrt proportional zum Quadrat der Kupferkonzentration. Daraus wird in (5) geschlossen, daß Zweier-Assoziate aus Cu-Cu-Komplexen als Einfachakzeptor wirken. Rückschlüsse auf die mikroskopische Struktur dieser Komplexe sind allerdings aus der Leitfähigkeitsmessung nicht möglich.

Die Methode der Elektronenspinresonanz (ESR) dagegen bietet, da die Kupferstörstelle im Ladungszustand Cu^{++} paramagnetisch ist, mindestens die Möglichkeit, die Symmetrie der ungepaarten Kupferlochwellenfunktion zu bestimmen und erlaubt so evtl. eine Bestimmung der Konfiguration von Cu-Cu-Assoziaten. ESR-Messungen an $\text{ZnO}:\text{Cu}:\text{H}$ wurden an unserem Institut vorgenommen und sind in (6,7) ausführlich beschrieben. In dem sehr linienreichen ESR-Spektrum werden drei Liniengruppen drei verschiedenen, mit Zentrum I, II und III bezeichneten Cu-Störstellen zugeordnet. Zentrum I entspricht im wesentlichen einer Cu-Störstelle auf Zn-Gitterplatz. Dieses Zentrum steht im Einklang mit dem im Abschn.5 entwickelten Modell der Hauptbanden.

Aus der Symmetrie der g-Faktoren und der gequantelten Einstellung der Kernspins der Cu_{63} - und Cu_{65} -Isotope relativ zum Elektronenspin kann gezeigt werden, daß Zentrum II und III Störstellenkomplexen entsprechen, mit zwei Cu-Atomen in nächster Nachbarschaft.

Für Zentrum II liegt die durch das Cu-Cu-Assoziat vorgegebene Symmetrieachse parallel zur kristallographischen c-Achse, woraus gefolgert werden kann, daß das eine Cu-Atom auf Zn-Gitterplatz eingebaut ist und das zweite Cu-Atom in der nächstgelegenen Tetraederlücke des ZnO-Gitters sitzt.

Zentrum III besitzt eine Symmetrieachse, die in einer Ebene senkrecht zur c-Achse liegt und in ihr auf einen nächstgelegenen Kationenplatz gerichtet ist. Daraus folgt, daß das Zentrum III durch zwei Cu-Atome gebildet wird, die auf zwei nächstgelegenen Zn-Gitterplätzen senkrecht zur c-Achse eingebaut sind (siehe Fig.5 in (9) und Fig.30 dieser Arbeit).

Aus dem Modell der Hauptbande (Abschn.5) ist bekannt, daß jede Cu-Störstelle auf Zn-Platz die elektronische Bildung je eines OH- bzw. OD-Komplexes ermöglicht. Das eine Cu-Atom des Zentrums II sitzt in einer Tetraederlücke, kann also keine Hydroxylbindung begünstigen. Daraus ergibt sich als Schlußfolgerung:

5) Nur die Cu-Cu-Assoziante des Zentrums III ermöglichen bei entsprechender Dotierung die Bildung von eng benachbarten Störstellenkomplexen. Im Fall der Wasserstoffdotierung bilden sich OH-OH-, im Fall der Deuteriumdotierung OD-OD- und bei gemischter Dotierung zusätzlich OH-OD-Komplexe, die entsprechend ihrem Dipolcharakter über die Dipol-Dipol-Wechselwirkung gekoppelt sind.

Aus der mikroskopischen Struktur des Modells der Hauptbande und speziell aus dem temperaturabhängigen Polarisationsverhältnis der Hauptbanden wurde im Abschn.5 gefolgert, daß nach elektronischer Bildung der OH- bzw. OD-Komplexe die Dipolachsen der Komplexe in Richtung der ungestörten Tetraederachsen, also in Richtung der Verbindungsgeraden O - Cu stabilisiert werden, d.h. für die Dipole sind definierte Gleichgewichtslagen vorgegeben. Wird in einem Gedankenexperiment ein solcher Dipol aus seiner Gleichgewichtslage in beliebige Richtung ausgelenkt und anschließend sich selbst überlassen, so schwingt er um diese Gleichgewichtslage. Eine mathematische Beschreibung dieses Schwingungsvorganges kann dann nur über ein 3-dim Oszillatorpotential mit den Frequenzen ω_z , ω_x und ω_y erfolgen. Wird die z-Achse eines rechtwinkligen Koordinatensystems in Richtung der Dipolachsen der

OH- bzw. OD-Komplexe, also in Richtung der ungestörten ZnO-Bindungsachsen gelegt, dann ist w_z , aus dem Modell der Hauptbande bekannt, nämlich

$$w_z(\text{OH}) = 3191,8 \text{ cm}^{-1}$$

$$w_z(\text{OD}) = 2378,9 \text{ cm}^{-1}$$

Der Frequenz w_z entspricht eine Schwingungsform, bei der das Sauerstoffatom und das H- bzw. D-Atom relativ zueinander in Richtung ihrer Verbindungsgeraden schwingen ("stretching frequency"). Die experimentell bestimmten Energien dieser Schwingungen liegen nahe den Werten, die man an den freien OH- bzw. OD-Radikalen mißt (siehe Tab.VI). Daraus folgt, daß das zu w_z gehörende Potential überwiegend Folge der elektronischen Bindung ist, die zum OH- bzw. OD-Komplex führt und nicht wesentlich durch das ZnO-Gitterpotential beeinflusst wird. Die freien OH- bzw. OD-Radikale sind zweiatomige Moleküle und besitzen deshalb entsprechend der Zahl der Freiheitsgrade nur eine Schwingungsfrequenz. Wenn für die Beschreibung der in ZnO eingebauten OH- bzw. OD-Komplexe zwei weitere Frequenzen w_x und w_y benötigt werden, so können die zugehörigen Potentiale nur eine Folge des Potentialverlaufs des ZnO-Gitters sein. Den Frequenzen w_x und w_y entsprechen Schwingungen senkrecht zur Tetraederachse, also Schwingungen, während derer der Bindungswinkel periodisch geändert wird ("bending frequency").

Da in den untersuchten Systemen ZnO:Cu:H und ZnO:Cu:D das Kupferatom im Ladungszustand Cu^+ auf Zn-Gitterplatz eingebaut ist und die Bildung der Cu... OH- bzw. Cu... OD-Komplexe entsprechend den Überlegungen in Abschn.5.1.2. eine minimale Störung des Gitters bedeuten, kann man in erster Näherung annehmen, daß die OH- bzw. OD-Komplexe im Potential des ungestörten ZnO-Gitters schwingen.

Da die Tetraederachse die Symmetrieachse des s-p Hybrids der ZnO Bindung ist, folgt:

$$w_{\text{bending}} = w_x = w_y$$

Für undotiertes ZnO wurde die "bending frequency" mit zugehöriger Federkonstanten f_B aus Ramanmessungen bestimmt (56):

$$f_B \approx 0,04 \text{ m dyn/\AA}$$

Daraus erhält man, wenn mit μ die reduzierten Massen der zweiatomigen Störstellenkomplexe bezeichnet werden, nach

$$w = \sqrt{\frac{f_B(z_{\text{uO}})}{\mu}} \quad \begin{array}{l} \mu = \mu(\text{OH}) \\ \mu = \mu(\text{OD}) \end{array}$$

für die Größenordnung der "bending frequency" der ZnO-Störstellenkomplexe

$$w_x(\text{OH}) = w_y(\text{OH}) = w_{\text{bending}}(\text{OH}) \approx 270 \text{ cm}^{-1}$$

$$w_x(\text{OD}) = w_y(\text{OD}) = w_{\text{bending}}(\text{OD}) \approx 201 \text{ cm}^{-1}$$

Da ZnO ein polarer Halbleiter mit ausgezeichneter c-Achse ist, d.h., daß die 3 basal liegenden Sauerstoffatome untereinander, nicht aber mit dem axial liegenden Sauerstoffatom äquivalent sind, kann der Einfluß des ZnO-Gitters auf die Potentiale der OH- bzw. OD-Komplexe nur dann richtig wiedergegeben werden, wenn man fordert, daß die Frequenz $w_x = w_y$ für axial und basal liegende Störstellenkomplexe verschieden ist.

Die exakten Werte für die Frequenzen w_x ergeben sich aus der im Abschn.5.2.3. durchgeführten optimalen Anpassung der Theorie an das experimentell bestimmte Spektrum der Nebenbanden.

Aus den Schlußfolgerungen 1) bis 5) ergibt sich für das Modell der Nebenbanden:

Dem auf der hochenergetischen Seite der Hauptbande liegenden Linienspektrum der Nebenbanden entsprechen die Dipol-Dipolgekoppelten Schwingungen zweier OH- bzw. OD-Komplexe. In der Gleichgewichtskonfiguration liegen die H- bzw. D-Atome vom Sauerstoffatom aus gesehen in Richtung der Verbindungsgeraden O... Cu, also in Richtung der ungestörten ZnO-Bindungsachsen. Zur mathematischen Beschreibung dieser Kopplung muß jedem Komplex ein 3-dim Oszillatorpotential zugeordnet werden. Die Frequenz w_z stimmt mit der Frequenz der Hauptbande überein und

ist größer als die Frequenz $w_x = w_y$, die für axiale und basale Lagen der Störstellenkomplexe verschieden ist.

5.2.2. Mathematische Durchführung

Im folgenden werden die Dipol-Dipol gekoppelten Schwingungen zweier Störstellenkomplexe berechnet, die durch Cu-Cu Assoziate auf nächstbenachbarten Zn-Gitterplätzen senkrecht zur c-Achse ermöglicht werden.

In der Fig. 30 ist die Gitterumgebung eines Cu-Cu-Komplexes perspektivisch gezeichnet und entsprechend dem Modell der Nebenbanden sind alle für OH- bzw. OD-Komplexe möglichen Lagen eingezeichnet. Da jede Kupferstörstelle auf Grund der Ladungsneutralität die Bildung je einer Hydroxylgruppe bedingt, existieren entsprechend der Nomenklatur der Fig.30 folgende 16 Doppelzentren, die wegen der Gittersymmetrie zum Teil untereinander äquivalent sind.

Tabelle IX:

Nomenklatur der Doppelzentren nach Fig.30

1) basale-basale Komplexe

11/21		
11/22	äquivalent	13/21
11/23	"	12/21
12/22	"	13/23
12/23	entspricht H_2O und wird deshalb ausgeschlossen	
13/22		

2) basale-axiale Komplexe

11/24	äquivalent	21/24
12/24	"	23/14
13/24	"	22/14

3) axiale-axiale Komplexe

14/24

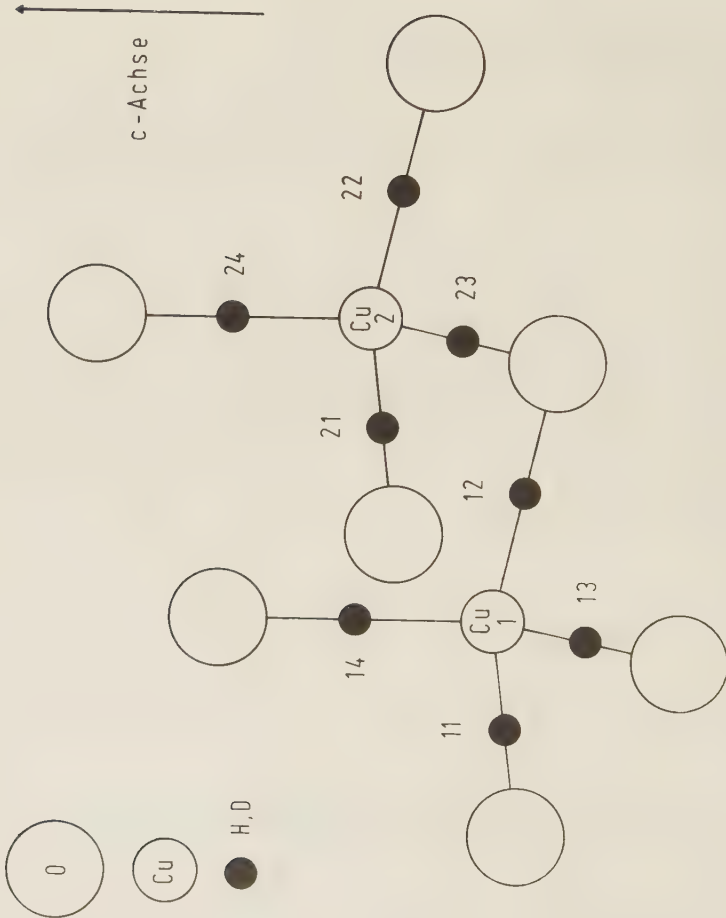


Fig. 30: Perspektivische Darstellung des Cu - Cu Komplexes

Die reduzierten Massen von OH- und OD-Komplexen (0,94 und 1,78) liegen nahe den Werten 1 und 2, d.h. die Sauerstoffatome besitzen im Vergleich zum H- bzw. D-Atom sehr viel kleinere Schwingungsamplituden. Die Sauerstoffatome sind außerdem durch ihre kovalenten Bindungen zu Nachbar-ZnO-Molekülen auf Gitterplatz fixiert und die optische Phononenfrequenz von ZnO mit 400 cm^{-1} , die bei 10 K nur mit verschwindender Besetzungswahrscheinlichkeit angeregt ist, liegt weit unterhalb der Schwingungsfrequenzen der Hauptbanden. Versuchsweise werden deshalb die schwingenden OH- bzw. OD-Komplexe ersetzt durch einen äquivalenten 1-atomigen Oszillator mit reduzierter Masse μ und effektiver Ladung q . Die Wechselwirkung zwischen zwei Hydroxylgruppen wird dann durch ein Coulombpotential beschrieben.

q_1 und q_2 seien die effektiven Ladungen zweier Hydroxylkomplexe und ihr Relativabstand sei R . Für das Wechselwirkungspotential gilt dann:

$$(31) \quad V = \frac{q_1 q_2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon R}$$

Die Dielektrizitätskonstante ϵ ist eine makroskopisch definierte Größe, die sich grundsätzlich aus einer Integration über mindestens 1 Elementarzelle des ZnO Gitters berechnen ließe. Da der Abstand der Doppelzentren aber in der Größenordnung von $\approx 3 \text{ \AA}$ liegt und die lokale Gitterumgebung 4 Fremdstörstellen, nämlich 2 Kupfer und 2 Wasserstoffatome, besitzt, ist die für die Wechselwirkung verantwortliche Dielektrizitätskonstante sicher ungleich der des undotierten ZnO und nur unter Berücksichtigung der frequenzabhängigen Polarisierbarkeiten der Störstelle und des ZnO Gitters berechenbar. In der vorliegenden Arbeit wird deshalb kein Versuch unternommen ϵ zu berechnen. Vielmehr wird entsprechend der Definition

$$(32) \quad V = \frac{q_1 q_2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon R} = \frac{A}{R}$$

ein Parameter A eingeführt, dessen numerischer Wert sich aus einer optimalen Anpassung der Theorie an das Experiment ergibt.

Die über das Potential $V = A/R$ gekoppelten Einzelzentren schwingen um ihre Gleichgewichtslagen, deren Abstand R_0 sei.

$$(33) \quad \underline{R} = \underline{R}_0 + \underline{\delta R}$$

Für kleine Schwingungsamplituden ($\underline{\delta R} < R_0$) läßt sich eine Taylor-entwicklung des Potentials um R_0 durchführen:

$$(34) \quad V = A \left(\frac{1}{R_0} - \frac{\delta R}{R_0^2} - \frac{\delta R^2}{2R_0^3} - \frac{\delta R^3}{6R_0^4} - \frac{\delta R^4}{24R_0^5} - \dots \right)$$

$$(35) \quad V = V_0 - V_1 - V_2 - V_3 - V_4 - \dots$$

V_0 ist ein konstantes Potential und hat so keinen Einfluß auf die zu berechnenden Frequenzen.

Durch V_1 werden in einem Gedankenexperiment nach Kopplung zweier Hydroxylgruppen durch q_1 und q_2 neue Gleichgewichtslagen bestimmt. V_2 ist ein Potential im Sinne einer harmonischen Näherung. Höhere Entwicklungsglieder sind anharmonische Beiträge, deren Größenordnung wie folgt abgeschätzt werden kann:

Eine obere Schranke erhält man für minimales R_0 und maximales δR . Für die in Tab.IX genannten Komplexe erhält man als minimalen Gleichgewichtsabstand (siehe Tab.XI)

$$R_0(\min) = 2,8 \text{ \AA}$$

Die maximale Schwingungsamplitude δR wird abgeschätzt durch den Virialsatz für eine 1-dim-harmonischen Oszillator nach

$$(36) \quad \frac{1}{2} \hbar \omega = 2 \overline{T}$$

Nullpunktenergie = 2 mittlere kinetische Energie

Mit einem 1-dim Lösungsansatz nach

$$(37) \quad \delta R(t) = \delta R_0 \sin \omega t$$

erhält man daraus

$$(38) \quad \mathcal{P}R_0 = \sqrt{\frac{\frac{1}{4}}{\mu \omega}}$$

Mit dem minimalen Produkt

$$(39) \quad \mu \omega = \mu(OH) \omega(OD)$$

kann man dann ein maximales $\mathcal{P}R_0$ abschätzen:

$$(40) \quad \mathcal{P}R_0(\max) \approx 0,16 \text{ \AA} < R_0(\min)$$

Mit $R_0(\min)$ und $\mathcal{P}R_0(\max)$ erhält man dann als obere Schranke, entsprechend Gl.(34)

$$(41) \quad \begin{aligned} v_3 &< 9,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \\ v_4 &< 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Die anharmonischen Glieder der Taylorentwicklung des Coulomb-potentials sind also um Größenordnungen kleiner als die an den Systemen ZnO:Cu:H und ZnO:Cu:D gemessenen Frequenzen, sie sind sogar kleiner als die Halbwertsbreiten der Linien. Im folgenden werden deshalb alle Entwicklungsglieder ab v_3 vernachlässigt. Dies bedeutet, daß im vorliegenden Fall der Überlagerung eines harmonischen Potentials (w_z, w_x, w_y) mit einem schwachen Coulomb-potential im Rahmen der Meßgenauigkeit das Gesamtpotential für kleine Schwingungsamplituden harmonisch bleibt.

Die Berechnung der Schwingungsfrequenzen der harmonisch gekoppelten Komplexe wird über die Differentialgleichung der Kräfte geführt.

In die Gleichgewichtslage jedes H- bzw. D-Atoms wird der Ursprung eines rechtwinkligen Koordinatensystems gelegt, derart, daß die z-Achse in Richtung der Dipolachse liegt und von dem H-Atom zum Cu-Atom zeigt. Entsprechend dem Modell der Hauptbande liegt die z-Achse also in Richtung der Bindungsachsen des ZnO-Tetraeders und die Schwingungsfrequenz w_z ist aus der Fre-

quenz der Hauptbande bekannt. Für die beiden zur jeweiligen Tetraederachse senkrecht stehenden Schwingungen in x und y Richtung wurde in Abschn. 5.2.1. für die Frequenz gefolgert:

$$\omega_x = \omega_y$$

d.h. nach Definition der Lage der z-Achse, kann die Lage der x-Achse frei gewählt werden. Im folgenden wird die x-Achse des zu jedem Hydroxylkomplex gehörenden Koordinatensystems in die Ebene gelegt, die von der zugehörigen z-Achse und dem Vektor $\underline{R}_0$ gebildet wird. Der Vektor $\underline{R}_0$ beschreibt den Abstand der Gleichgewichtslagen der beiden gekoppelten Komplexe. Seine Richtung und sein Betrag ergibt sich aus der Gittergeometrie und dem OH Bindungsabstand.

Der besseren Übersicht wegen sind nicht maßstäblich für den Spezialfall des Komplexes 13/22 in Fig. 31 die oben erwähnten Vektorgrößen eingezeichnet. In Richtung der Achsen der beiden Koordinatensysteme werden jeweils Einheitsvektoren gelegt, die mit $\underline{n}$ bezeichnet sind. In diesem Spezialfall liegen die z-Achsen und der Vektor $\underline{R}_0$ in einer Ebene, die y-Achsen stehen senkrecht zur Zeichenebene. $\underline{r}_1$ und $\underline{r}_2$ bezeichnen die momentanen Auslenkungen der beiden Komplexe aus ihren Ruhelagen. $\underline{R}$ ist ihr momentaner Relativabstand. Abgesehen von Spezialfällen muß für den allgemeinen Fall angesetzt werden:

$$(42) \quad \underline{r}_1 = x_1 \underline{n}_{1x} + y_1 \underline{n}_{1y} + z_1 \underline{n}_{1z}$$

$$(43) \quad \underline{r}_2 = x_2 \underline{n}_{2x} + y_2 \underline{n}_{2y} + z_2 \underline{n}_{2z}$$

$$(44) \quad \underline{R} = \underline{R}_0 + (\underline{r}_2 - \underline{r}_1) = \underline{R}_0 + \underline{\delta R}$$

$$(45) \quad \underline{F} = \frac{A \underline{R}}{R^3} = \text{Coulombkraft}$$

Entsprechend den Abschätzungen für das Coulombpotential wird die Coulombkraft um $\underline{R}_0$ entwickelt und Glieder höherer Ordnung als $\underline{\delta R}$ vernachlässigt.

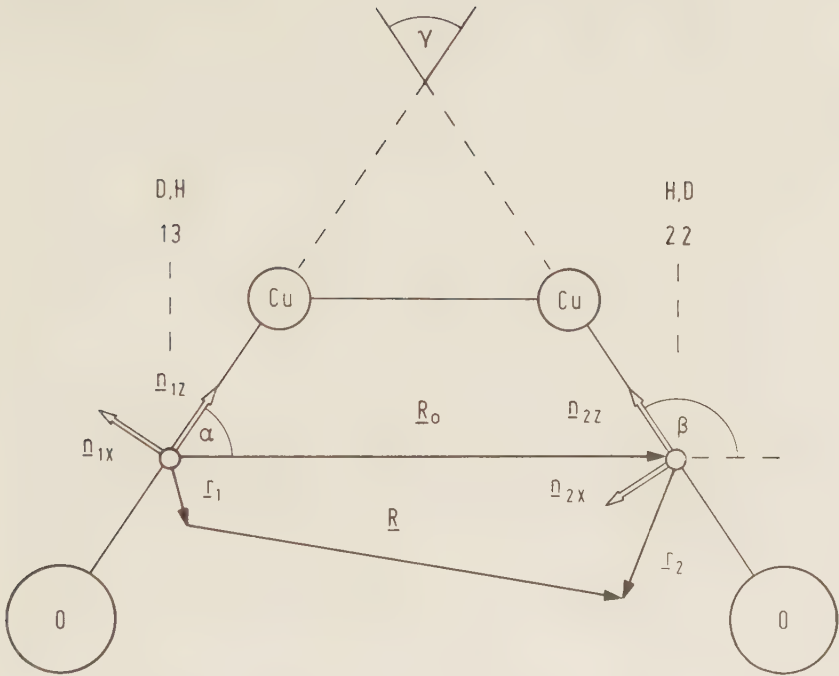


Fig.31: Vektor- und Winkeldefinitionen

am Beispiel des Doppelzentrums
13/22

Die y Achsen stehen senkrecht zur
Zeichenebene

Winkel und Abstände nicht maßstäblich

Man erhält:

$$(46) \underline{F} = \frac{A \cdot (\underline{R}_0 + \underline{\delta R})}{|\underline{R}_0 + \underline{\delta R}|^3} = \frac{A}{R_0^3} \left[\underline{R}_0 + (\underline{r}_2 - \underline{r}_1) - \frac{3 \underline{R}_0 \cdot (\underline{r}_2 - \underline{r}_1)}{R_0^2} \underline{R}_0 \right]$$

Wenn mit $K_{n,m}$ mit $n = 1, 2$ und $m = x, y, z$ die zu den ionischen Potentialen gehörenden Federkonstanten bezeichnet werden, dann erhält man für das Differentialgleichungssystem der gekoppelten Zentren:

$$(47) \begin{aligned} m_1 \ddot{x}_1 &= -K_{1x} x_1 - \underline{F} \cdot \underline{n}_{1x} & m_2 \ddot{x}_2 &= -K_{2x} x_2 + \underline{F} \cdot \underline{n}_{2x} \\ m_1 \ddot{y}_1 &= -K_{1y} y_1 - \underline{F} \cdot \underline{n}_{1y} & m_2 \ddot{y}_2 &= -K_{2y} y_2 + \underline{F} \cdot \underline{n}_{2y} \\ m_1 \ddot{z}_1 &= -K_{1z} z_1 - \underline{F} \cdot \underline{n}_{1z} & m_2 \ddot{z}_2 &= -K_{2z} z_2 + \underline{F} \cdot \underline{n}_{2z} \end{aligned}$$

Dämpfungsglieder können unberücksichtigt bleiben, da im Fall der Energieresonanz - wie er bei den Absorptionsmessungen vorliegt - maximale Absorption bei der Frequenz der ungedämpften Schwingung beobachtet wird.

In der Tab.X werden die für das weitere benötigten Winkeldefinitionen getroffen.

Tabelle X:

Winkeldefinitionen

$\angle (R_0, n_{1z}) = \alpha$	$\angle (n_{1z}, n_{2x}) = a$
$\angle (R_0, n_{2z}) = \beta$	$\angle (n_{1z}, n_{2y}) = b$
$\angle (n_{1z}, n_{2z}) = \gamma$	$\angle (n_{1x}, n_{2z}) = c$
$\angle (R_0, n_{1x}) = \alpha - 90^\circ$	$\angle (n_{1x}, n_{2x}) = d$
$\angle (R_0, n_{2x}) = \beta - 90^\circ$	$\angle (n_{1x}, n_{2y}) = e$
$\angle (R_0, n_{1y}) = 90^\circ$	$\angle (n_{1y}, n_{2z}) = f$
$\angle (R_0, n_{2y}) = 90^\circ$	$\angle (n_{1y}, n_{2x}) = g$
	$\angle (n_{1y}, n_{2y}) = h$

Ausdrücklich sei betont, daß die verschiedenen Winkel keine Parameter im Rechenprogramm darstellen, denn die Winkel α, β, γ , sind durch die Geometrie des Gitters und den Hydroxylbindungsabstand eindeutig bestimmt. Die Winkel a bis h werden durch die Wahl der Lage der Koordinatensysteme festgelegt.

Da der Cu-OH Komplex - wie in Abschn.5.1.2. ausgeführt - eine minimale Störung des ZnO Gitters zur Folge hat, kann man annehmen, daß die Gittergeometrie des Cu-Cu-Assoziates die gleiche ist wie die des ungestörten Gitters. Die ESR Messungen (6,7) bestätigen diese Annahme. Deshalb kann in jede Bindungsrichtung des in Fig.30 gezeichneten Störstellenkomplexes je ein Einheitsvektor gelegt werden, der identisch ist mit dem des ungestörten ZnO Gitters. Die gesuchten Winkel ergeben sich dann durch reine Vektoralgebra, wenn der OH Bindungsabstand bekannt ist. Wie in der Tab.VII an einigen Beispielen gezeigt ist, beträgt der OH Bindungsabstand $\approx 0,9 \text{ \AA}$ unabhängig davon in welcher Substanz die Hydroxylgruppe eingebaut ist. Deshalb wird auch für die Hydroxylgruppe in ZnO ein Bindungsabstand in der Größenordnung von $0,9 \text{ \AA}$ angesetzt.

Mit den folgenden Werten:

OH Bindungsabstand	=	$0,95 \text{ \AA}$
Tetraederbindungswinkel	=	$108,4^\circ$
Bindungsabstand Cu-O axial	=	$1,96 \text{ \AA}$ = Bindungsabstand Zn - O axial
Bindungsabstand Cu-O basal	=	$1,98 \text{ \AA}$ = Bindungsabstand Zn - O basal

ergeben sich die Werte der Tabelle XI.

Die Winkel a bis h sind nicht aufgeführt, da sie von der Wahl der Lage des Koordinatensystems abhängen und intern im Computerprogramm verarbeitet werden.

Da durch die oben erläuterten Näherungen die Wechselwirkungskraft linearisiert wurde, können für das Differentialgleichungssystem (47) die Frequenzen der Normalschwingungen bestimmt werden (57). Als Lösungsansatz werden deshalb Schwingungen angesetzt, bei denen beide Zentren mit gleicher Phase und Frequenz schwingen.

Tabelle XI:

Doppelzentrum	Winkel			Gleichgewichts- abstand $R_0 \text{ \AA}$
	α	β	γ	
11/21	90	90	0,0	3,25
11/22	71,6	158,8	110,5	4,33
11/23	61	62	110,5	2,82
12/22	34,7	34,7	0,0	3,25
13/22	34,7	145,3	110,5	4,91
11/24	68,7	111,1	108,4	3,64
12/24	22,2	107,7	108,4	4,32
13/24	118,9	117,9	108,4	2,79
14/24	90	90	0,0	3,25

Lösungsansatz:

$$x_1 = g_{1x} + x_{10} \sin \omega t$$

$$x_2 = g_{2x} + x_{20} \sin \omega t$$

$$(48) \quad y_1 = g_{1y} + y_{10} \sin \omega t$$

$$y_2 = g_{2y} + y_{20} \sin \omega t$$

$$z_1 = g_{1z} + z_{10} \sin \omega t$$

$$z_2 = g_{2z} + z_{20} \sin \omega t$$

Die Größen $g_{n,m}$ mit $n = 1,2$ und $m = x,y,z$, die in einem Gedankenexperiment nach Kopplung der Zentren durch die effektiven Ladungen die neuen Gleichgewichtslagen beschreiben, werden so bestimmt, daß nach Einsetzen des Lösungsansatzes (48) aus dem Differentialgleichungssystem (47) das homogene Gleichungssystem (49) für die $x_{10} \dots z_{20}$ mit Koeffizienten $a_{i,j}$ $i,j = 1,6$ entsteht. Für die Bestimmungsgleichungen der $g_{n,m}$ erhält man dann das inhomogene Gleichungssystem (50). Dieses wird numerisch mit Hilfe eines Computerprogramms gelöst (58). An allen Doppelzentren wird überprüft, daß eine Lösung für die $g_{n,m}$ existiert und die Beträge

$$\begin{aligned}
(a_{11}^{-w^2}) x_{10} + 0 y_{10} + a_{13} z_{10} + a_{14} x_{20} + - a_{15} y_{20} + a_{16} z_{20} &= 0 \\
0 x_{10} + (a_{22}^{-w^2}) y_{10} + 0 z_{10} + a_{24} x_{20} + a_{25} y_{20} + a_{26} z_{20} &= 0 \\
a_{31} x_{10} + 0 y_{10} + (a_{33}^{-w^2}) z_{10} + a_{34} x_{20} + a_{35} y_{20} + a_{36} z_{20} &= 0 \\
a_{41} x_{10} + a_{42} y_{10} + a_{43} z_{10} + (a_{44}^{-w^2}) x_{20} + 0 y_{20} + a_{46} z_{20} &= 0 \\
a_{51} x_{10} + a_{52} y_{10} + a_{53} z_{10} + 0 x_{20} + (a_{55}^{-w^2}) y_{20} + 0 z_{20} &= 0 \\
a_{61} x_{10} + a_{62} y_{10} + a_{63} z_{10} + a_{64} x_{20} + 0 y_{20} + (a_{66}^{-w^2}) z_{20} &= 0
\end{aligned}$$

91

(49)

$$\begin{aligned}
a_{11} &= w_{1x}^2 + B/m_1 (3 \sin^2 \alpha - 1) \\
a_{22} &= w_{1y}^2 - B/m_1 \\
a_{33} &= w_{1z}^2 + B/m_1 (3 \cos^2 \alpha - 1) \\
a_{44} &= w_{2x}^2 + B/m_2 (3 \sin^2 \beta - 1) \\
a_{55} &= w_{2y}^2 - B/m_2 \\
a_{66} &= w_{2z}^2 + B/m_2 (3 \cos^2 \beta - 1)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
a_{13} &= a_{31} = B/m_1 3 \sin \alpha \cos \alpha \\
a_{46} &= a_{64} = B/m_2 3 \sin \beta \cos \beta \\
B &= A / R_0^3 \\
A &= \frac{q_1 q_2}{4 \pi \epsilon \epsilon_0}
\end{aligned}$$

$$a_{11} g_{1x} + 0 g_{1y} + a_{13} g_{1z} + a_{14} g_{2x} + a_{15} g_{2y} + a_{16} g_{2z} = -B/m_1 \sin \alpha$$

$$0 g_{1x} + a_{22} g_{1y} + 0 g_{1z} + a_{24} g_{2x} + a_{25} g_{2y} + a_{26} g_{2z} = 0$$

$$a_{31} g_{1x} + 0 g_{1y} + a_{33} g_{1z} + a_{34} g_{2x} + a_{35} g_{2y} + a_{36} g_{2z} = -B/m_1 \cos \alpha$$

$$a_{41} g_{1x} + a_{42} g_{1y} + a_{43} g_{1z} + a_{44} g_{2x} + 0 g_{2y} + a_{46} g_{2z} = -B/m_2 \sin \beta$$

$$a_{51} g_{1x} + a_{52} g_{1y} + a_{53} g_{1z} + 0 g_{2x} + a_{55} g_{2y} + 0 g_{2z} = 0$$

$$a_{61} g_{1x} + a_{62} g_{1y} + a_{63} g_{1z} + a_{64} g_{2x} + 0 g_{2y} + a_{66} g_{2z} = -B/m_2 \cos \beta$$

$$a_{14} = B/m_1 (\cos d - 3 \sin \alpha \sin \beta)$$

$$a_{41} = m_1/m_2 a_{14}$$

$$a_{15} = B/m_1 \cos e$$

$$a_{51} = m_1/m_2 a_{15}$$

$$a_{16} = B/m_1 (\cos c - 3 \sin \alpha \cos \beta)$$

$$a_{61} = m_1/m_2 a_{16}$$

$$a_{24} = B/m_1 \cos g$$

$$a_{42} = m_1/m_2 a_{24}$$

$$a_{25} = B/m_1 \cos h$$

$$a_{52} = m_1/m_2 a_{25}$$

$$a_{26} = B/m_1 \cos f$$

$$a_{62} = m_1/m_2 a_{26}$$

$$a_{34} = B/m_1 (\cos a - 3 \cos \alpha \sin \beta)$$

$$a_{43} = m_1/m_2 a_{34}$$

$$a_{35} = B/m_1 \cos b$$

$$a_{53} = m_1/m_2 a_{35}$$

$$a_{36} = B/m_1 (\cos \gamma - 3 \cos \alpha \cos \beta)$$

$$a_{63} = m_1/m_2 a_{36}$$

$$B = B R_0$$

der $g_{n,m}$ kleiner sind als $0,2 \text{ \AA}$.

Für die $x_{10} \dots z_{20}$ existieren nur dann nicht triviale Lösungen, wenn die Determinante des Gleichungssystems (49) identisch null ist.

$$(50) \quad \text{Det (49)} = 0$$

Das zugehörige charakteristische Polynom ist vom 6-ten Grad in w^2 , besitzt also 6 Nullstellen, die für 9 verschiedene Doppelzentren unter Variation der Anpassungsparameter bestimmt werden müssen. Deshalb werden die Nullstellen numerisch durch ein Computerprogramm berechnet (59).

Die Nullstellen und damit die Frequenzen des gekoppelten Systems werden durch folgende Parameter beeinflusst:

- a) durch die Frequenzen des 3-dim Potentials der Hydroxylkomplexe

$$w_{n,z}, w_{n,x}, w_{n,y} \quad n = 1, 2$$

- b) durch die Größe A definiert als

$$A = \frac{q_1 q_2}{4 \pi \epsilon_0 \xi}$$

Im folgenden wird für den Fall der Wasserstoffdotierung - also für OH-OH-Komplexe - eine Modellrechnung durchgeführt. Deshalb müssen die Größenordnungen der unter a) und b) genannten Parameter abgeschätzt werden:

Aus dem Modell der Hauptbande nach Abschn.5.1. ist bekannt:

$$(51) \quad w_z(\text{OH}) = 3191,8 \text{ cm}^{-1}$$

In Abschn.5.2.1. wurde für die Größenordnung von $w_x = w_y$ abgeschätzt:

$$(52) \quad w_x(\text{OH}) = w_y(\text{OH}) = 270 \text{ cm}^{-1}$$

Versuchsweise werden die effektiven Ladungen gleich der Elementarladung e gesetzt:

$$(53) \quad q_1 = q_2 = e$$

Für die Dielektrizitätskonstante ϵ wird die des undotierten ZnO eingesetzt (siehe dazu aber Diskussion in Abschn.5.2.2):

$$(54) \quad \epsilon = \epsilon_{\text{ZnO}} = 3,6 \quad \text{bei } 3,1\mu \quad \text{nach (34,35)}$$

Bevor mit den numerischen Werten der Gleichungen (51) bis (54) eine Modellrechnung durchgeführt werden kann, muß die Frage beantwortet werden, ob die absoluten Werte der Absorptionskonstanten Informationen liefern, die die Wahl der Anpassungsparameter erleichtern.

Die Intensität einer Nebenbande hängt ab von

- a) der Zahl der Cu-Cu Assoziate
- b) der Bildungswahrscheinlichkeit des Doppelzentrums
- c) dem Betrag des lokalen elektrischen Feldes
- d) der Dämpfung des Doppelzentrums
- e) dem Matrixelement des binären Summationsprozesses

Eine Berechnung der Absorptionskonstanten der Nebenbanden erscheint deshalb wenig sinnvoll, zumal da alle Nebenbanden Absorptionskonstanten der gleichen Größenordnung besitzen, also nicht charakteristisch verschieden sind und so auch keine Informationen über die Bildungswahrscheinlichkeiten liefern. Es besteht also grundsätzlich die Möglichkeit, daß von den 9 nicht äquivalenten Doppelzentren der Tabelle IX einige bevorzugt gebildet werden.

Im Sinne einer Reaktionskinetik kann man die Bildung der Doppelzentren beschreiben durch



W ist dabei die bei der elektronischen OH Bindung frei werdende Energie, V_{Coulomb} im Sinne der in Abschn.5.2.2 durchgeführten

Näherungen die Energie der Coulombabstoßung der beiden effektiven Ladungen. Maximales V_{Coulomb} besitzt das Doppelzentrum 13/24 mit einem minimalen Gleichgewichtsabstand von 2,79 Å. Für dieses Zentrum berechnet man mit dem aus der optimalen Anpassung bestimmten Wert von A (entspricht bei $\xi = 1$ einer effektiven Ladung $q = 0,285 e$) ein maximales V_{Coulomb} .

$$V_{\text{Coulomb}}(\text{max}) \approx 400 \text{ meV} \approx 3382 \text{ cm}^{-1}$$

Nach (61) ist mit 2 Ausnahmen (F_2 und I_2) die Dissoziationsenergie W von 56 zwei-atomigen Molekülen größer als $2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Speziell wird die Dissoziationsenergie der OH^- Gruppe in $\text{Mg}(\text{OH}_2)$ bestimmt zu:

$$W(\text{OH in Mg}(\text{OH}_2)) = 3,8 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1} \quad \text{nach (62)}$$

Wenn man deshalb auch für die OH Gruppe in ZnO eine Dissoziationsenergie dieser Größenordnung fordert, dann ist für alle Doppelzentren die Energiebilanz exotherm:

$$\begin{aligned} 2 \quad W(\text{OH in ZnO}) &> V_{\text{Coulomb}}(\text{max}) \\ 7 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1} &> 3,4 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Man kann dann annehmen, daß während der Dotierung bei 1000°C alle möglichen Doppelzentren gleichwahrscheinlich gebildet werden und nur vermuten, daß dieser Zustand während des Abschreckens der Kristalle nach Beendigung der Diffusion eingefroren wird. Unterstützt wird diese Vermutung durch die Beobachtung, daß die charakteristische "Braunverfärbung" wasserstoffdotierter $\text{ZnO}:\text{Cu}$ Kristalle (s. Abschn. 4.1.1) auch nach 1-jähriger Lagerung der Kristalle bei Raumtemperatur unverändert bleibt und eine Ausdiffusion des Wasserstoffs bei 1250°C eine um den Faktor

20 längere Zeit erfordert als die Eindiffusion. An ZnO Kristallen dagegen, die zur Erhöhung der Leitfähigkeit mit Wasserstoff dotiert worden waren, beobachtet man nach 3-monatiger Lagerung der Kristalle bei Raumtemperatur eine vollständige Ausdiffusion des Wasserstoffs.

Im folgenden wird deshalb gleiche Besetzungswahrscheinlichkeit für alle Doppelzentren angenommen. Wegen der geschilderten Schwierigkeiten wird kein Versuch unternommen quantitativ die Intensitäten der Nebenbanden zu erklären.

5.2.3 Ergebnisse

5.2.3.1 qualitativ

Mit den in Gleichungen (51), (52), (53) und (54) abgeschätzten Werten werden für den Fall der Wasserstoffdotierung für alle 9 nicht äquivalenten Doppelzentren der Tabelle XI mit Hilfe des Computerprogramms (59) die Frequenzen der Normalschwingungen berechnet. Man erhält qualitativ für jedes Doppelzentrum:

- a) 2 Frequenzen mit einer maximalen Abweichung von $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$ von der Frequenz w_z . Im Zeichen: w_z^+ , w_z^-
- b) 4 Frequenzen im Frequenzintervall 0 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} .
Im Zeichen: w_i $i = 1, 4$

Das Coulombpotential ist also für alle Zentren klein gegen die Energie hw_z , so daß durch die Kopplung die Frequenz w_z nur unwesentlich verändert wird. Die Energie hw_x dagegen ist um den Faktor ≈ 12 kleiner als hw_z und die Frequenz w_x wird durch die Kopplung erheblich verstimmt.

Der Modellrechnung entnimmt man, daß von den 6 Frequenzen nur w_z^+ und w_z^- im Spektralbereich der OH Komplexe liegen. Bildet man die Frequenzsummen w_{si}^+ und w_{si}^- definiert als

$$w_{si}^+ = w_z^+ + w_i \quad i = 1, 4$$

(55)

$$w_{si}^- = w_z^- + w_i$$

für die wegen $w_z^+ \approx w_z^- \approx w_z$ gilt

$$w_{si} = w_z + w_i \pm 3 \text{ cm}^{-1} \quad i = 1, 4$$

so erkennt man, daß durch sie qualitativ die Struktur der Nebenzentren (diskretes Linienspektrum auf der hochenergetischen Seite der Hauptbande mit maximaler Wellenzahldifferenz von 306 cm^{-1}) richtig wiedergegeben wird:

- a) Alle w_{si} Werte bilden ein diskretes Frequenzspektrum
- b) Alle w_{si} Frequenzen sind größer als die Frequenz w_z , also größer als die Frequenz der Hauptbande

- c) Das Frequenzintervall in dem die w_i Werte liegen (0 cm^{-1} bis ungefähr 400 cm^{-1}) hat etwa die Größe des Energiebereiches der Nebenbanden (Wellenzahldifferenz von 37 cm^{-1} bis 306 cm^{-1})

Den Nebenbanden entsprechen also binäre Summationsbanden der Normalschwingungen zweier gekoppelter OH Zentren.

Wenn diese Summationsbanden in Absorption gemessen werden können, bedeutet dies eine Verletzung der Dipolauswahlregeln durch anharmonische Glieder des Potentials. Im vorliegenden Fall bestehen keine Zweifel über die Existenz anharmonischer Glieder, da die Zentren über ein Coulombpotential gekoppelt sind, das entsprechend der in Abschn.5.2.2 durchgeführten Taylorentwicklung das für den Summationsprozeß verantwortliche (siehe z.B. (60)) Potential dritter Ordnung nämlich V_3 besitzt. Auf Grund seiner Größenordnung konnte das Glied V_3 bei der Berechnung der Normalschwingungen vernachlässigt werden (siehe Abschn.5.2.2). Die Existenz von V_3 beeinflusst also nicht die Frequenz, ändert aber die Auswahlregeln.

Wenn Summationsbanden in Absorption gemessen werden können, sollten grundsätzlich auch Differenzbanden nach

$$w_{si} = w_z - w_i \quad i = 1,4$$

Dipol erlaubt sein. Dies bedingt allerdings, daß bei der Meßtemperatur die Schwingung mit der Frequenz w_1 angeregt ist. Die kleinste gemessene Frequenz w_1 beträgt 32 cm^{-1} (Nebenbande Nr.1 im Spektrum der Nebenbanden bei D-Dotierung). Für diese Frequenz berechnet man für die Meßtemperatur von 10 K nach

$$\exp(-32 \text{ cm}^{-1}/kT)$$

k = Boltzmannkonstante

T = Temperatur

eine Besetzungswahrscheinlichkeit von 0,01, d.h. wenn den Summationsbanden Absorptionskonstanten in der Größenordnung von

$\approx 2 \text{ cm}^{-1}$ entsprechen, dann sind die Absorptionskonstanten der Differenzbanden in der Größenordnung von $0,02 \text{ cm}^{-1}$ und liegen somit unterhalb der Nachweisgrenze von $\approx 0,2 \text{ cm}^{-1}$. Dies steht im Einklang mit der Tatsache, daß auf der niederenergetischen Seite der Hauptbanden mit Ausnahme der mit Nr. -1 bezeichneten Linien, die in Abschn.5.1.1 den O_{18} Komplexen zugeordnet wurden, keine Absorptionsbanden gemessen werden können. Bei Erhöhung der Temperatur über 10 K hinaus sollten allerdings die Differenzbanden mit steigender Temperatur an Intensität gewinnen. Aber auch bei 90 K kann kein niederenergetisches Nebenbandenspektrum gemessen werden. Da das Spektrum der hochenergetischen Nebenbanden ebenfalls bei 90 K nicht mehr beobachtet wird, kann man vermuten, daß auf Grund einer starken Linienverbreiterung durch Kopplung an ZnO Phononen die Intensitäten der Summations- und Differenzbanden für höhere Temperaturen unter der Nachweisgrenze liegen! Daß eine starke Kopplung zwischen den Frequenzen der OH Komplexe und dem ZnO Gitter besteht, wird durch die deutliche Verschiebung der Eigenfrequenz und die Vergrößerung der Halbwertsbreite der Hauptbanden bei Temperaturerhöhung bestätigt (siehe Fig.9,10,11,12) und plausibel, wenn man bedenkt, daß das zum OH Komplex gehörende Sauerstoffatom auf Gitterplatz eingebaut ist und als Wirtatom bei Temperaturerhöhung sicher an phononischen Schwingungen teilnimmt.

Da jeder Nebenbande eine binäre Summationsbande der Normalschwingungen zweier gekoppelter Zentren zugeordnet ist, wird der Wertebereich des Anpassungsparameters $w_x = w_y$, der für axiale und basale Lagen verschieden sein muß, erheblich eingeschränkt, wie man durch die folgenden Überlegungen an OH-OH Komplexen einsieht:

Der Fig.30 entnimmt man, daß man die Doppelzentren in 2 Gruppen einteilen kann:

- a) Doppelzentren, bei denen die beiden Dipolachsen eine Ebene aufspannen:

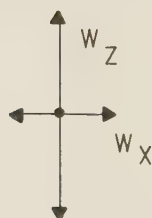
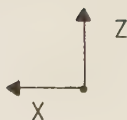
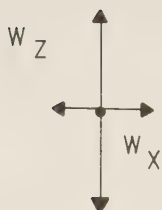
11/21 12/22 13/22 14/24

- b) Doppelzentren, bei denen die beiden Dipolachsen windschief

liegen und keine Ebene aufspannen:

alle übrigen Zentren

Speziell besitzen die beiden Zentren 11/21 und 14/24 gleiche Geometrie und unterscheiden sich nur durch die Tatsache, daß 11/21 einen basalen-basalen Komplex, 14/24 dagegen einen axialen-axialen darstellt. Für den Komplex 14/24 wird die durch die Dipolachsen aufgespannte Ebene in die Papierebene gezeichnet und die zugehörigen Potentiale werden durch Doppelpfeile gekennzeichnet.



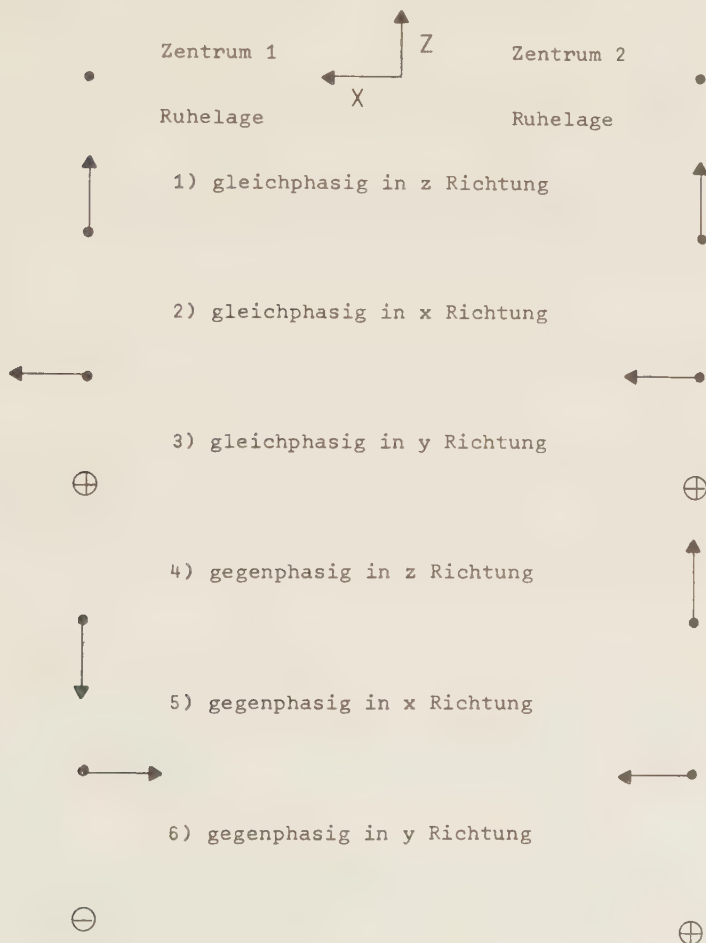
Die y-Achsen stehen senkrecht zur Zeichenebene. Bei "reiner" Wasserstoff- bzw. "reiner" Deuteriumdotierung gilt:

$$w_x(1) = w_x(2)$$

$$w_y(1) = w_y(2)$$

$$w_z(1) = w_z(2)$$

Auf Grund der Symmetrie der Potentiale sind folgende 6 Schwingungsformen möglich:



Bei den gleichphasigen Schwingungen 1), 2), 3) bleibt während der Schwingung der Relativabstand der Zentren unverändert, d.h. die Coulombkraft ist wirkungslos und es muß gelten:

$$w_{zs} = w_z$$

$$w_{za} \approx w_z$$

$$w_1 = w_{xs} = w_x$$

$$w_2 = w_{xa} \neq w_x$$

$$w_3 = w_{ys} = w_y$$

$$w_4 = w_{ya} \neq w_y$$

Entsprechend der für die Nebenbanden eingeführten Nomenklatur (55)

$$w_{si} = w_z + w_i \pm 3 \text{ cm}^{-1} \quad i = 1, 4$$

folgt speziell für $i = 1$ bzw. $i = 3$

$$w_{s1} = w_z + w_{xs} = w_z + w_x$$

$$w_{s3} = w_z + w_{ys} = w_z + w_y$$

d.h. das axiale-axiale Doppelzentrum 14/24 hat 2 binäre Summationsbanden, deren energetische Abstände zur Hauptbande exakt der Energie der "bending"-Schwingung entspricht, deren Frequenz als Anpassungsparameter gesucht wird. Daraus folgt die im folgenden als Forderung F bezeichnete Aussage:

Der Anpassungsparameter w (axial) kann nur Energiewerte annehmen, die der Energiedifferenz einer Nebenbande zur Hauptbande entspricht. Da in jedem OH bzw. OD Spektrum 18 diskrete Nebenbanden gemessen werden, existieren für eine optimale Anpassung maximal nur 18 diskrete Werte für w (axial).

Der Komplex 11/21 stellt einen basalen-basalen Komplex dar, für den die gleichen Überlegungen wie für den Komplex 14/24 gelten, d.h. auch für w (basal) liegt nur ein diskreter Satz von Energiewerten vor, um eine optimale Anpassung durchzuführen.

Den Modellrechnungen der OH-OH Komplexe entnimmt man ferner für jedes Doppelzentrum folgende Ungleichung:

Je einer der 4 zu einem Zentrum gehörende w_i Werte ist größer als der Anpassungsparameter w_x ein anderer kleiner. Die restlichen zwei w_i Werte liegen zwischen diesen Extremwerten.

Also folgt:

Von den 18 maximal möglichen Werten für $w_x(\text{axial})$ und $w_x(\text{basal})$ kommen nur die Frequenzen für eine Anpassung in Frage, die durch die Energiedifferenzen der Nebenbanden in der "Mitte" des Spektrums vorgegeben werden, also etwa durch die Energiedifferenz der Banden Nr.5 bis Nr.12.

Es existieren jetzt also nur noch etwa 8 Werte für $w_x(\text{axial})$ und $w_x(\text{basal})$ mit denen die Anpassung durchgeführt werden kann.

5.2.3.2 Quantitativ

In Fig.32 wird das für den Fall der Wasserstoffdotierung gemessene Spektrum verglichen mit einem berechneten.

Die experimentell bestimmten Absorptionskonstanten sind mit zugehöriger Halbwertsbreite schematisch auf eine Frequenzskala dargestellt ohne Berücksichtigung des Untergrundes (siehe Fig.17 und 18). Die berechneten Frequenzen der binären Summationsbanden sind in einer willkürlichen Einheit ohne Halbwertsbreiten als Linien eingezeichnet.

Entsprechend der für die binären Summationsbanden eingeführten Nomenklatur

$$w_{si} = w_z + w_i \quad i = 1, 4$$

erhält man für jedes Doppelzentrum der Tabelle XI 4 Summationsbanden obwohl 6 Normalschwingungen existieren. Dies ist eine Folge der Tatsache, daß für alle Doppelzentren gilt:

$$w_z^+ \approx w_z^- \approx w_z$$

Da die Tab.IX 9 nicht äquivalente Doppelzentren zeigt, existieren also $9 \times 4 = 36$ Summationsbanden deren Frequenzen als mathematische Linien in Fig.32 eingezeichnet sind. Ist die Energiedifferenz von 2 der 36 Frequenzen kleiner als $\approx 3 \text{ cm}^{-1}$, dann wird für diese beiden Frequenzen eine mathematische Linie mit einer Länge, die dem zweifachen der willkürlichen Einheit entspricht, in Fig.32 eingetragen. Die nach unten anwachsende Ordinate des berechneten Spektrums stellt also die Häufigkeit dar mit der eine Frequenz mit einer Abweichung von $\approx 3 \text{ cm}^{-1}$ berechnet wird.

Das Spektrum der Fig.32 wird unter Beachtung der Forderung F mit folgenden Parametern berechnet:

$$w_x(\text{axial}) = 196 \text{ cm}^{-1} \triangleq \text{Nebenbande Nr.12}$$

$$w_x(\text{basal}) = 156 \text{ cm}^{-1} \triangleq \text{Nebenbande Nr.10}$$

$$A = \frac{q_1 q_2}{4 \pi \epsilon \ell \ell_0} = 1,1695 \text{ eV } \text{\AA}$$

entspricht für $\mathcal{E} = 1$ einer effektiven Ladung q von

$$q_1 = q_2 = 0,285 \, e \quad e = \text{Elementarladung}$$

Der Fig.32 entnimmt man, daß die angestrebte Anpassung an das experimentell bestimmte Spektrum der Nebenbanden gut gelingt:

Die maximale Abweichung zwischen einer berechneten Frequenz und einer experimentell bestimmten beträgt $15 \, \text{cm}^{-1}$.

Stellvertretend ist für alle anderen Anpassungen, die im Rahmen der Forderung F möglich sind, in Fig.33 ein weiteres berechnetes Spektrum dem gemessenen gegenübergestellt. Die benutzten Parameter sind:

$$w_x(\text{axial}) = 196 \, \text{cm}^{-1} \hat{=} \text{Nebenbande Nr.12}$$

$$w_x(\text{basal}) = 109 \, \text{cm}^{-1} \hat{=} \text{Nebenbande Nr.5}$$

$$A = \frac{q_1 q_2}{4 \pi \mathcal{E} \epsilon_0} = 1,1288 \, \text{eV} \, \text{\AA}$$

entspricht für $\mathcal{E} = 1$ einer effektiven Ladung q von

$$q_1 = q_2 = 0,28 \, e \quad e = \text{Elementarladung}$$

Ein Vergleich der Fig.32 und 33 zeigt, daß die in Fig.33 dargestellte Anpassung von gleicher Güte ist wie die der Fig.32. Die Forderung F bestimmt also nicht eindeutig die optimalen Werte für $w_x(\text{axial})$ und $w_x(\text{basal})$. Aus diesem Grund wird darauf verzichtet, die für den Fall der Deuteriumdotierung durchgeführten Rechnungen an dieser Stelle darzustellen.

In Fig.32 und 33 dominiert hinsichtlich ihrer "Häufigkeit" jeweils eine der berechneten Frequenzen. Diese Frequenz ist gleich der Frequenz, die als Anpassungsparameter für $w_x(\text{basal})$ benutzt wird. Dies sieht man folgendermaßen ein:

Das Doppelzentrum 11/21 besitzt - wie oben ausgeführt wurde - 2 Schwingungsformen während derer beide H Atome ihren Relativabstand nicht ändern, d.h. die Coulombkraft wird dynamisch nicht beansprucht und die zugehörigen Frequenzen müssen gleich $w_x(\text{basal})$ sein. Außer dem Doppelzentrum 11/21 gibt es noch zwei weitere

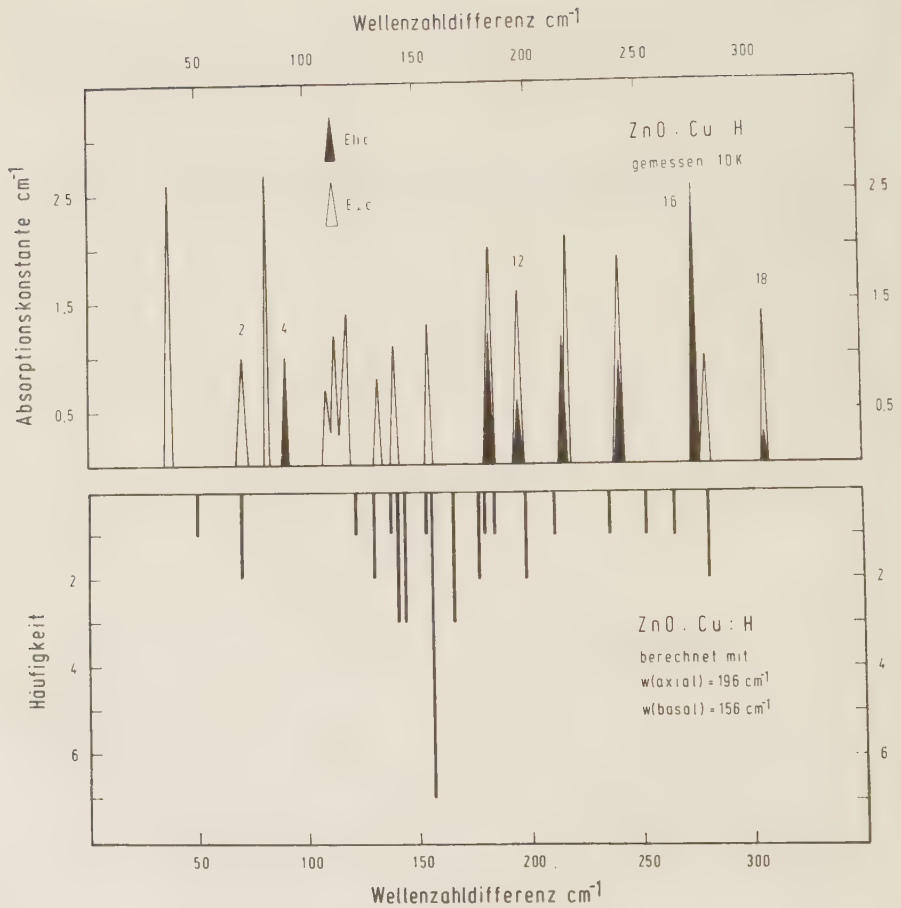


Fig.32: Vergleich eines berechneten Spektrums mit dem gemessenen Spektrum

Die berechneten Nebenbanden sind als Linien ohne Halbwertsbreiten eingezeichnet.

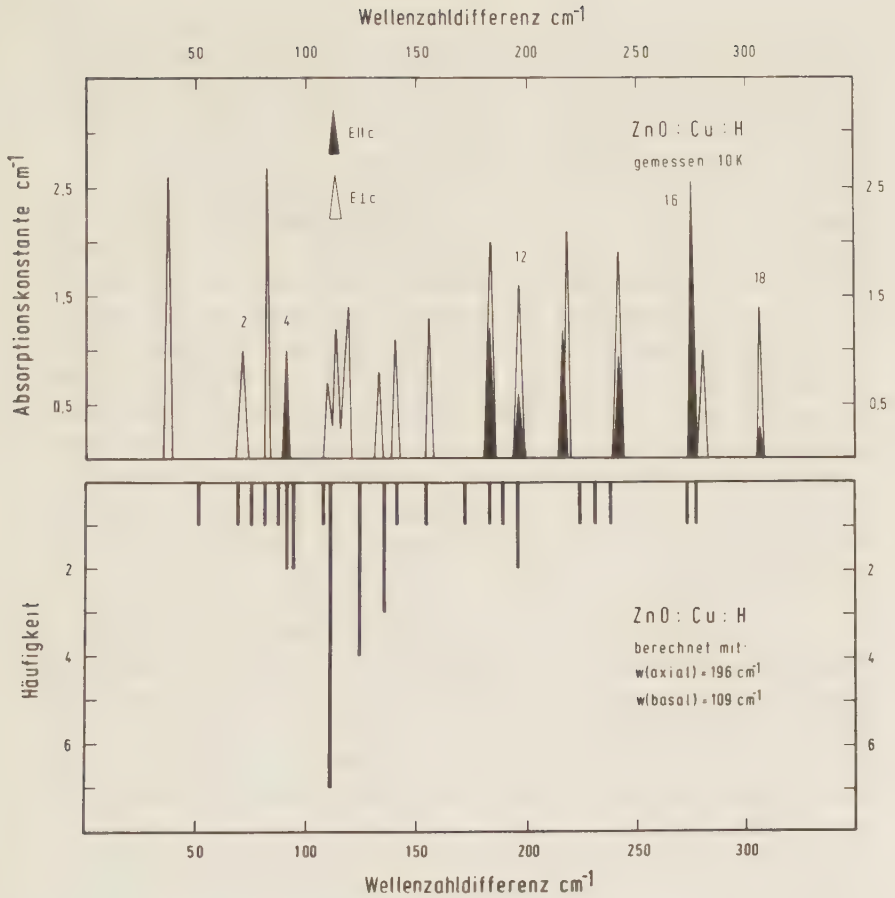


Fig.33: Vergleich eines berechneten Spektrums mit
----- dem gemessenen Spektrum

Die berechneten Nebenbanden sind als Linien
ohne Halbwertsbreiten eingezeichnet.

basale - basale Komplexe, bei denen die Dipolachsen der beiden OH Komplexe eine Ebene aufspannen, nämlich 12/22 und 13/22. Für diese beiden Doppelzentren existiert eine Schwingung bei der die beiden H Atome senkrecht zu der durch die Gleichgewichtslagen aufgespannten Ebene schwingen und zwar gleichphasig, so daß auch hier der Relativabstand der schwingenden Atome nicht geändert wird. Die zugehörigen Schwingungsfrequenzen sind dann ebenfalls gleich $w_x(\text{basal})$. Im Doppelzentrum 12/22 liegen noch dazu die Dipolachsen der OH-Komplexe parallel, so daß auch eine gleichphasige Schwingung in der Ebene des Doppelzentrums möglich wird, die ebenfalls die Frequenz $w_x(\text{basal})$ besitzt. Es existieren also bei jeder möglichen Wahl des Anpassungsparameters $w_x(\text{basal})$ im berechneten Spektrum mindestens 5 Summationsbanden, deren energetische Abstände zur Hauptbande gleich $\hbar w_x(\text{basal})$ sind. Wenn außer diesen 5 w_i Werten weitere w_i Werte mit einer Abweichung von $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$ gleich $w_x(\text{basal})$ sind, so ist das nicht durch die Symmetrie sondern durch die Vielzahl der Frequenzen zufällig bedingt.

In der vorliegenden Arbeit wird wegen der geschilderten Schwierigkeiten kein Versuch unternommen, quantitativ die Absorptionskonstanten der Nebenbanden zu erklären. Deshalb kann auch nicht ausgeschlossen werden, daß für die 5 w_i Werte mit $w_i = w_x(\text{basal})$ die zugehörigen binären Summationsprozesse kleine Übergangswahrscheinlichkeiten besitzen oder sogar dipolverboten sind. Die Häufung der berechneten w_i Werte um den Wert $w_x(\text{basal})$ steht dann nicht im Widerspruch zu der Tatsache, daß - ganz grob gesehen - alle Nebenbanden etwa gleiche Absorptionskonstanten besitzen.

5.2.3.3 Optimal

Das berechnete Spektrum zeichnet hinsichtlich einer "Häufigkeit" die Summationsbanden mit $w_1 = w_x(\text{basal}) = w_y(\text{basal})$ aus. Dies ist der Anstoß weitere Parameter einzuführen, so daß die in Fig.32 bzw. 33 dargestellten Anpassungen optimiert werden können.

Eine Häufung der berechneten w_1 Werte um den Anpassungsparameter $w_x(\text{basal})$ tritt nicht mehr auf, wenn anders als in den bisherigen Überlegungen die "bending frequency" (entspricht $w_x(\text{basal}) = w_y(\text{basal})$ siehe Abschn.5.2.1) für jeden basalen Hydroxylkomplex unter Berücksichtigung der Forderung F ungleich gewählt wird. Dieser Ansatz ist a priori nicht streng begründbar, da im unge-störten ZnO Gitter die "bending frequencies" aller basalen Bindungen identisch sind. Der für die Bildung der Doppelzentren verantwortliche Störstellenkomplex (siehe Fig.30) besteht vor der H bzw. D Dotierung aus 2 Cu Atomen, die auf Zn Platz eingebaut sind und dort im Ladungszustand Cu^{++} vorliegen. Nach H bzw. D Dotierung werden die Cu^{++} Ionen zu Cu^+ umgeladen und die Dipolachsen der Hydroxylkomplexe werden in Richtung der Tetraederbindungsachsen stabilisiert (siehe Abschn.5.1.2). Wenn diese Stabilisation der Dipolachsen eine Folge einer Hybridisierung zwischen den 3d Wellenfunktionen der Cu^+ Störstelle und der OH Wellenfunktion ist, wie in (6) vorgeschlagen wird, dann erscheint es plausibel, daß auf Grund des ausgezeichneten Richtungscharakters der 3d Wellenfunktionen die "bending frequencies" der Hydroxylkomplexe eine Funktion der Lage der Komplexe relativ zum Cu^+ -Atom auf Zn Gitterplatz sind.

Im folgenden werden deshalb die "bending frequencies" der basalen Hydroxylgruppen verschieden angesetzt. Der Ansatz rechtfertigt sich durch den Erfolg.

5.2.3.3 a) Berechnung des Spektrums der Nebenbanden für den Fall der Wasserstoffdotierung

Unter der Bedingung, daß die "bending frequency" nur einen Wert annehmen kann, der durch die Energiedifferenz einer Nebenbande zur Hauptbande gegeben wird ("Forderung F"), erhält man optimale Anpassung an das gemessene Spektrum der Nebenbanden für den Fall der Wasserstoffdotierung, mit den in Tab.XII aufgeführten Parametern.

Tabelle XII

Einzelzentrum Nr.	bending frequency $w_x = w_y$ in cm^{-1}	entspricht Nebenbande Nr.
11 und 21	$w(\text{basal}) = 82$	3
12 und 23	$w(\text{basal}) = 133$	8
13 und 22	$w(\text{basal}) = 140$	9
14 und 24	$w(\text{axial}) = 196$	12

$$A = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} = 1,1695 \text{ eV } \text{\AA}$$

entspricht für $\epsilon = 1$ einer
effektiven Ladung von

$$q_1 = q_2 = 0,285 \text{ e}$$

e = Elementarladung

Die mit diesem Parametersatz berechneten Normalschwingungen sind für die 9 nicht äquivalenten Doppelzentren in Tab.XIII aufgelistet. In Fig.34 ist die Anpassung graphisch dargestellt. Anders als in Fig.32 und Fig.33 sind die berechneten Frequenzen entsprechend

$$w_{si} = w_z + w_i + 3 \text{ cm}^{-1} \quad i = 1,4$$

mit einer Halbwertsbreite von 3 cm^{-1} eingetragen. Weichen 2 der berechneten Frequenzen um weniger als $\approx 3 \text{ cm}^{-1}$ voneinander ab,

dann wird für diese beiden Frequenzen in Fig.34 eine Summationsbande eingetragen mit einer Länge, die dem 2-fachen der willkürlichen Einheit entspricht. Wie in Fig.32 und 33 stellt also die Ordinate des berechneten Spektrums die Häufigkeit dar, mit der eine bestimmte Frequenz berechnet wird.

Der Tab.XIII und der Fig.34 entnimmt man, daß die energetische Lage von 15 der insgesamt 18 Nebenbanden mit einer maximalen Abweichung von 4 cm^{-1} richtig wiedergegeben werden. Nur die 3 Nebenbanden Nr.2,4,18 können nicht angepaßt werden. Von den berechneten w_i Werten liegen nur die 3 Werte um $\approx 25^{-1}$, $\approx 50 \text{ cm}^{-1}$ und $\approx 125 \text{ cm}^{-1}$ nicht in der Nähe einer gemessenen Nebenbande. Diese Werte sind in der Tabelle XIII umrahmt.

Zusätzlich kann, wie im folgenden ausgeführt wird, der Polarisationsgrad der Nebenbanden Nr.16 und 12 verstanden werden: Die im Experiment bestimmte Polarisation einer Absorptionsbande kann nur dann eindeutig erklärt werden, wenn folgende Voraussetzungen erfüllt sind:

- 1) Die energetische Lage einer Nebenbande darf nicht durch eine "Häufung" von berechneten w_i Werten beschrieben werden, da dann die Zuordnung einer Nebenbande zu einem w_i Wert nicht eindeutig ist.
- 2) Wenn ein einziger w_i Wert die Wellenzahldifferenz einer Nebenbande richtig beschreibt, dann muß das zugehörige Doppelzentrum eine Symmetrie aufweisen, so daß eine Bestimmung des Polarisationsgrades des Summationsprozesses möglich wird.

Diese Voraussetzungen sind nur bei den Nebenbanden Nr.16 und Nr.12 erfüllt, denn ihre energetischen Lagen werden nur von den w_i -Werten des Doppelzentrums 14/24 richtig wiedergegeben und das Zentrum 14/24 besitzt eine ausgezeichnete Symmetrie, da die Dipolmomente der Einzelzentren 14 bzw. 24 eine Ebene aufspannen, die parallel zur c-Achse liegt.

Tabelle XIII

Frequenzen in cm^{-1}

ZnO : Cu : H gemessen		ZnO : Cu : H berechnet				
Nr.	$\nu - \nu_0$	11/21	11/22	11/23	12/22	13/22
	3191,8	3188,7 3191,8	3191,8 3192,9	3188,6 3193,5	3191,8 3195,0	3191,5 3193,0
					29,5	
1	37,0		39,8			
				49,8		
2	70,5					
3	82,0	82/82				
4	90,5					
5	109,0		110,6			
6	113,0	112,9		113,1		
7	118,5					118,1
			125,4	124,5		125,6
8	132,5				131,7	
9	140,5		139,1		137/140	140,0
10	155,5					152,5
11	183,0					
12	196,0					
13	216,0	214,0				
14	218,0					
15	241,5			242,3		
16	275,0					
17	280,5					
18	306,0					

Tabelle XIII

Fortsetzung

ZnO : Cu : H gemessen		ZnO : Cu : H berechnet			
Nr.	v-v _O	11/24	12/24	13/24	14/24
	3191,8	3191,1 3191,2	3188,6 3193,4	3191,3 3192,9	3188,7 3191,8
		22,1			
1	37,0				
			52,7		
2	70,5				
3	82,0				
4	90,5				
5	109,5				
6	113,0				
7	118,5	117,3			
				128/124	
8	132,5				133,1
9	140,5		137,4		
10	155,5				
11	183,0	180,4	187,0	189,0	
12	196,0				196+ / 196
13	216,0			216,0	
14	218,0				
15	241,5	243,4			
16	275,0				276,0
17	280,5		279,3		
18	306,0				

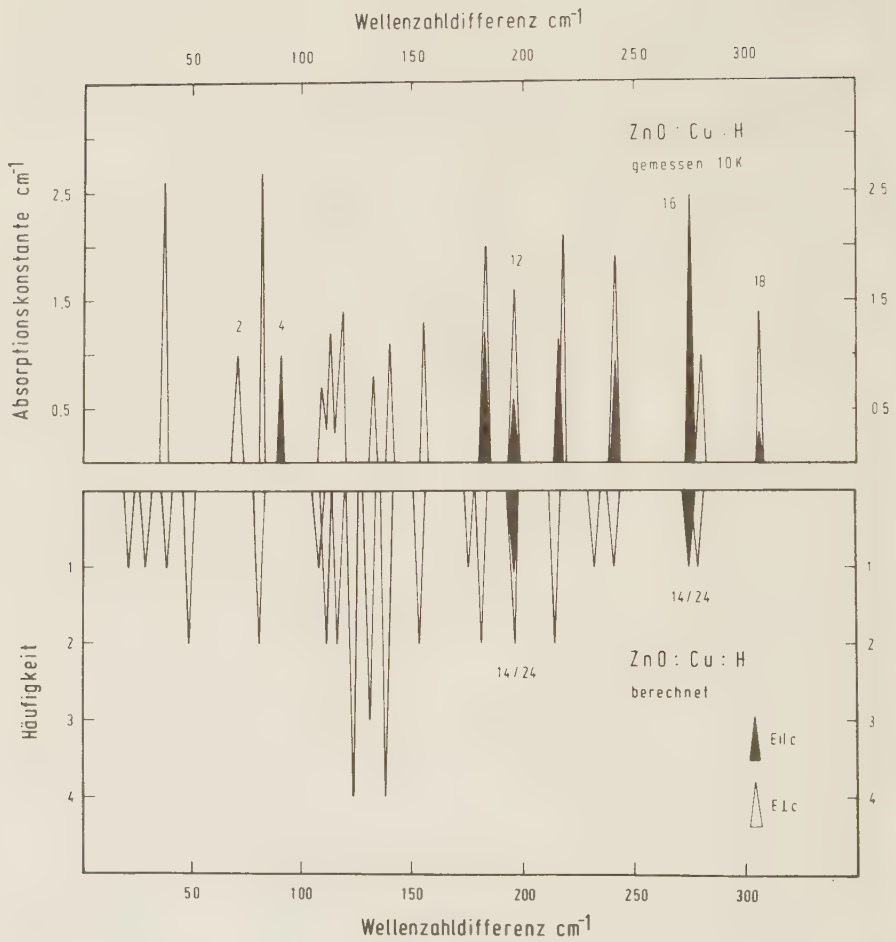
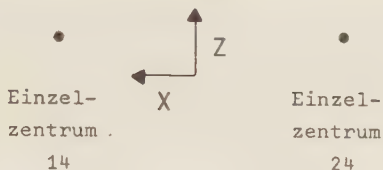


Fig.34: Optimale Anpassung des berechneten Spektrums
----- an das gemessene Spektrum

In diese Molekülebene wird die z-x Ebene eines rechtwinkligen Koordinatensystems gelegt:



Entsprechend den Überlegungen in Abschn.5.2.3.2 können die 6 Frequenzen des Doppelzentrums, deren numerische Werte man der Tabelle XIII entnimmt, wie folgt klassifiziert werden:

Frequenzen in cm^{-1}	Schwingungsform	
	14	24
$\bar{w}_z = 3188,7 = w_{za}$		
$w_z^+ = 3191,8 = w_{zs}$		
$w_1 = 196,0 = w_{xs}$		
$w_2 = 276,0 = w_{xa}$		
$w_3 = 196,0 = w_{ys}$	⊕	⊕
$w_4 = 133,1 = w_{ya}$	⊖	⊕

Da bei resonanter Anregung der Summationsbanden die Wellenlänge der anregenden Strahlung ($\approx 3\mu$) sehr viel größer ist als der Abstand der Einzelzentren ($\approx 3 \text{ \AA}$), erhält man das Dipolmoment einer Summationsbande durch Vektoraddition der Dipolmomente der Einzelzentren. Diese Vektoraddition ist für alle möglichen Sum-

mationsbanden unter Angabe der Ebene, in der die Dipolmomente liegen, in Fig.35 und 36 ausgeführt. In der letzten Spalte dieser Figuren sind im Sinne einer "ja- nein"-Aussage die Komponenten des Dipolmomentes der Summationsbanden in Richtung der c-Achse des Kristalls angegeben.

Den Figuren 35 und 36 entnimmt man:

- a) Die Summationsbanden mit w_{xs} und w_{ys} besitzen senkrecht und parallel zur c-Achse Dipolmomente, sind also für $E \perp c$ und $E \parallel c$ dipolerlaubt. Damit übereinstimmend wird die den Summationsbanden

$$w_s = w_z^+ + 196 \text{ cm}^{-1} \approx w_z^- + 196 \text{ cm}^{-1}$$

entsprechende Nebenbande Nr.12 - wie das Experiment zeigt (siehe Fig.32 u. Tab.II) - in beiden Polarisationsrichtungen beobachtet.

- b) Der Nebenbande Nr.16 entspricht der Summationsprozeß mit w_{xa} , nämlich:

$$w_s = 3191,8 \text{ cm}^{-1} + 276 \text{ cm}^{-1} = w_z^+ + w_{xa}$$

Den Figuren 35 u. 36 entnimmt man, daß dieser Prozeß nur ein Dipolmoment parallel zur c-Achse besitzt. Die Nebenbande Nr.16 wird im Experiment nur für $E \parallel c$ beobachtet.

Das Dipolmoment der Summationsbande mit w_{ya} , nämlich

$$w_s = 3191,8 \text{ cm}^{-1} + 133,1 \text{ cm}^{-1} = w_z^+ + w_{ya}$$

hat nur eine Komponente parallel zur c-Achse, d.h. der Summationsprozeß sollte nur in der Polarisationsrichtung $E \parallel c$ angeregt werden können. Die ihm entsprechende Nebenband, die Nebenbande Nr.8, wird aber im Experiment nur in der Polarisationsrichtung $E \perp c$ beobachtet. Vermutlich liegt die dem binären Summationsprozeß zuzuordnende Absorptionskonstante unter der Nachweisgrenze. Da je einer der w_i Werte der Doppelzentren 12/22 und 13/24 mit einer Abweichung von $\approx 3 \text{ cm}^{-1}$ gleich der Wellenzahldifferenz der Hauptbande Nr.8 ist, bestimmen dann vermutlich diese Summationsprozesse den Polarisationsgrad der Nebenbande Nr.8

Summations- bande cm^{-1}	Ebene	Dipolmomente Zentrum 14 Zentrum 24	resultierendes Dipolmoment	Komponente Elle Elc	
$\begin{matrix} \vec{W}_Z^+ + \vec{W}_{xs} \\ \vec{W}_Z^+ + 196 \end{matrix}$	X-Z			ja	ja
$\begin{matrix} \vec{W}_Z^+ + \vec{W}_{xo} \\ \vec{W}_Z^+ + 276 \end{matrix}$	X-Z			ja	nein
$\begin{matrix} \vec{W}_Z^+ + \vec{W}_{ys} \\ \vec{W}_Z^+ + 196 \end{matrix}$	Y-Z			ja	ja
$\begin{matrix} \vec{W}_Z^+ + \vec{W}_{yo} \\ \vec{W}_Z^+ + 133 \end{matrix}$	Y-Z			ja	nein

Fig.35: Vektorielle Bestimmung der Dipolmomente der binären Summationsbanden
----- des Doppelzentrums 14/24

Summations bande cm^{-1}	Ebene	Dipolmomente Zentrum 14 Zentrum 24	resultierendes Dipolmoment	Komponente Ellc Elc
$\bar{W}_Z + W_{XS}$ $\bar{W}_Z + 196$	X - Z			nein ja
$\bar{W}_Z + W_{XC}$ $\bar{W}_Z + 275$	X - Z			nein nein
$\bar{W}_Z + W_{YS}$ $\bar{W}_Z + 196$	Y - Z			nein ja
$\bar{W}_Z + W_{YD}$ $\bar{W}_Z + 133$	Y - Z			nein ja

Fig. 36: Vektorielle Bestimmung der Dipolmomente der binären Summationsbanden

des Doppelzentrums 14/24

5.2.3.3 b) Berechnung des Spektrums der Nebenbanden für
den Fall der Deuteriumdotierung

Der OD Komplex ist der isotope Komplex der Hydroxylgruppe. Deshalb sind mit einer maximalen Abweichung von 5% (siehe z.B. (29)) die Federkonstanten für beide Komplexe identisch. Die optimalen Anpassungsparameter für das Deuteriumspektrum können deshalb aus den optimalen Anpassungsparametern des Wasserstoffspektrums berechnet werden und müssen nicht neu gewählt werden.

$$(55) \quad w(\text{OD}) = \sqrt{\frac{\mu(\text{OH})}{\mu(\text{OD})}} w(\text{OH}) \quad \mu = \text{reduzierte Masse}$$

Mit Hilfe der Tab.XII erhält man so für die Parameter die Werte die in Tabelle XIV genannt sind.

Tabelle XIV

Einzelzentrum	berechnet nach (55)	gemessen	
Nr	bending frequency $w_x = w_y$ in cm^{-1}	entspricht Nebenbande Nr. mit Wellenzahldiff. in cm^{-1}	
11 und 21	$w(\text{basal}) = 61$	3	57,5
12 und 23	$w(\text{basal}) = 99$	8	97
13 und 22	$w(\text{basal}) = 104$	9	102
14 und 24	$w(\text{axial}) = 146$	12	138

In der letzten Spalte der Tabelle sind die gemessenen Wellenzahldifferenzen angegeben. Wie erwartet ist die Abweichung zwischen den berechneten und den experimentell bestimmten Werten kleiner als 5%. Ausdrücklich sei betont, daß der Parametersatz der Tab.XIV aus dem Parametersatz der Tab.XIII folgt. Als einziger frei wählbarer Parameter existiert also für die Berechnung des Deuteriumspektrums nur die Größe A. Optimale Anpassung erhält man für

$$A = \frac{q_1 q_2}{4 \pi \epsilon \epsilon_0} = 1,04963 \text{ eV } \text{\AA}$$

entspricht für $\epsilon = 1$ einer effektiven Ladung von

$$q_1 = q_2 = 0,27 \text{ e}$$

e = Elementarladung

Der optimale Wert für A ist im Fall der Deuteriumdotierung nur um 5% kleiner als im Fall der Wasserstoffdotierung. Dies könnte eine Folge der lokalen Feldkorrektur sein, da die Dielektrizitätskonstante ϵ des ungestörten ZnO Gitters für $4,2\mu$ (Spektralgebiet der "Deuteriumnebenbanden") um $\approx 2\%$ kleiner ist als für $3,1\mu$ (Spektralgebiet der "Wasserstoffnebenbanden").

Das mit den Werten der Tab.XIV berechnete Spektrum ist in Fig.37 graphisch dem gemessenen gegenübergestellt. Die berechneten Frequenzen entnimmt man der Tab.XV. Wie in Fig.34 stellt die nach unten anwachsende Ordinate die Häufigkeit dar, mit der eine Frequenz berechnet wurde.

Die Tab.XV und die Fig.37 zeigen, daß die energetischen Lagen von 15 der insgesamt 18 Nebenbanden mit einer maximalen Abweichung von 4 cm^{-1} richtig beschrieben werden. Lediglich die Nebenbanden Nr.2,4,18 können nicht angepasst werden. Die berechneten w_i Werte, die nicht in der Nähe einer Nebenbande liegen, sind wie im Fall der Wasserstoffdotierung in Tab.XV umrahmt.

Die energetischen Lagen der Nebenbanden Nr.16 und 12 werden nur von einem w_i Wert richtig wiedergegeben. Diese beiden w_i Werte beschreiben Normalschwingungen des Zentrums $14/24$ wie man der Tab.XV entnimmt. Analog den obigen Überlegungen können für das "Deuteriumdoppelzentrum" $14/24$ ebenfalls die Schwingungsformen angegeben werden und über die Dipolmomente der Summationsbanden ergeben sich die Auswahlregeln:

Summations- bande	nach Fig.35 und Fig.36 erlaubt für	entspricht Nebenbande Nr.	gemessene Polarisation
$w_S = 2378,9 + 189$	$E \parallel c$	16	$E \parallel c$
$w_S = 2378,9 + 138$	$E \perp c$ $E \parallel c$	12	$E \perp c$ $E \parallel c$

Tabelle XV

Frequenzen in cm^{-1}

ZnO : Cu : D

ZnO : Cu : D

gemessen		berechnet				
Nr.	$\nu-\nu_{\text{O}}$	11/21	11/22	11/23	12/22	13/22
	2378,9	2376,9 2378,9	2378,6 2379,6	2376,9 2380,0	2378,9 2380,9	2378,7 2379,7
			28,4		24,1	
1	33,0					
				41,5		
2	49,5					
3	57,5	57/57				
4	63,5					
5	82,5	78	82,6	84/82		
6	87,5		87,5			87,5
7	91,0					92,7
8	97,0				96,2	
9	102,0		102,0		100/101	102
10	105,5					
						110,2
11	126,0					
12	138,0					
13	149,0	148,0				
14	151,0					
15	169,0			169,0		
16	189,0					
17	191,0					
18	211,0					

Tabelle XV

Fortsetzung

ZnO : Cu : D gemessen		ZnO : Cu : D berechnet			
Nr.	v-v ₀	11/24	12/24	13/24	14/24
	2378,9	2378,9	2376,9	2378,5	2376,9
		2378,5	2379,9	2379,6	2378,9
		10,7	16,5		
1	33,0				
2	49,5				
3	57,5				
4	63,5				
5	82,5	81,7			
6	87,5			88,7	
7	91,0				90,1
8	97,0		95,9	97,3	
9	102,0				
10	105,5				
11	126,0	126,0	123,3		
				132,1	
12	138,0				138/138
13	149,0			150,7	
14	151,0				
		162,1			
15	169,0				
16	189,0				189,8
17	193,0		193,4		
18	211,0				

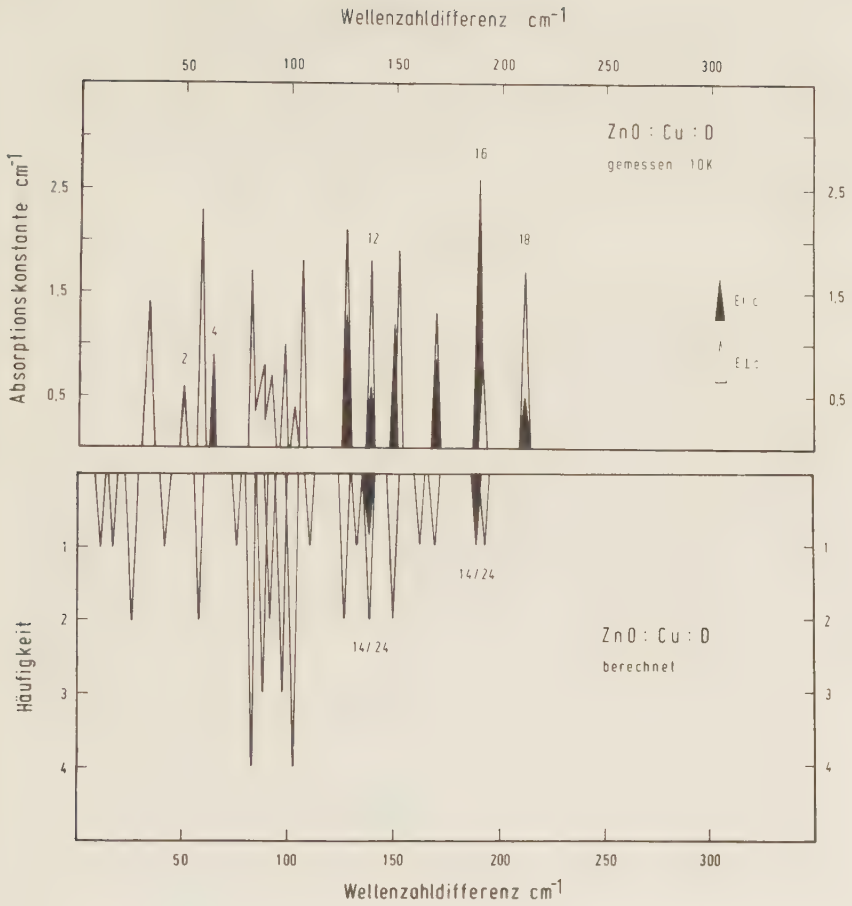


Fig.37: Optimale Anpassung des berechneten Spektrums
----- an das gemessene Spektrum

5.2.3.3. c) Berechnung des Spektrums der Nebenbanden für den Fall der gemischten Dotierung

Aus den in den Abschnitten 5.2.3.3. a) und 5.2.3.3. b) durchgeführten Rechnungen sind die "bending frequencies ($\omega_x = \omega_y$) der OH und OD Komplexe, die eine Funktion der Lage der Komplexe sind, bekannt. Der numerische Wert des Anpassungsparameters

$$A = \frac{q_1 q_2}{4 \pi \epsilon_0} ,$$

der für die OH Komplexe nur 5% größer ist als für die OD Komplexe, liegt ebenfalls vor. Zur Berechnung des Spektrums der Nebenbanden der OH-OD Komplexe, die bei gemischter Dotierung entstehen müssen, steht also kein frei wählbarer Parameter mehr zur Verfügung.

Die Hydroxyldoppelzentren wurden entsprechend der Lage der Einzelzentren, die in Fig.30 dargestellt sind, benannt. Zum Beispiel nach 11/24. Wenn im folgenden von einem OH/OD 11/24 Komplex gesprochen wird, so bedeutet dies, daß der OH Komplex die Lage 11, der OD Komplex die Lage 24 einnimmt. Analog ist ein Doppelzentrum OD/OH 11/24 zu verstehen.

Für den Fall der gemischten Dotierung (ZnO:Cu:H:D) müssen also für die 9 nicht äquivalenten Doppelzentren der Tab.IX 2 Spektren berechnet werden, nämlich das OH/OD und das OD/OH Spektrum. Da jedes Doppelzentrum 6 Normalschwingungen besitzt, insgesamt 9 nicht äquivalente Doppelzentren existieren und Komplexe der Form OH/OD und OD/OH möglich sind, erhält man nach

$$6 \times 9 \times 2 = 108$$

108 Frequenzen und entsprechend viele Summationsbanden.

Für alle OH/OD bzw. OD/OH Komplexe sind aber jeweils 2 der 6 Frequenzen mit einer Abweichung von maximal $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$ gleich den Frequenzen von ω_z also gleich den Frequenzen der Hauptbanden mit $3191,8 \text{ cm}^{-1}$ und $2378,9 \text{ cm}^{-1}$. Zwei Beispiele sollen dies verdeutlichen:

Für das OH/OD Doppelzentrum 11/23 und für das OD/OH Doppelzentrum 11/22 werden die untenstehenden Frequenzen berechnet.

Frequenzen in cm^{-1}	OH/OD 11/23	OD/OH 11/22
$w_z(\text{OH})$	3191,1	3192,8
$w_z(\text{OD})$	2378,3	2378,6
$w_1 =$	45,8	27,3
$w_2 =$	92,3	81,0
$w_3 =$	109,0	125,5
$w_4 =$	201,2	134,3

Wie im Fall der "reinen" Wasserstoff-bzw. "reinen" Deuterium-dotierung ist also das Coulombwechselwirkungspotential klein gegen die Energie $\frac{1}{2} w_z$, so daß die Frequenz w_z durch die Kopplung nur unwesentlich verstimmt wird.

Die Summationsbanden können also mit $w_z(\text{OH})$ bzw. $w_z(\text{OD})$ gebildet werden nach

$$(56) \quad w_{s_i}(\text{OH}) = w_z(\text{OH}) + w_i \pm 3 \text{ cm}^{-1}$$

$$i = 1, 4$$

$$(57) \quad w_{s_i}(\text{OD}) = w_z(\text{OD}) + w_i \pm 3 \text{ cm}^{-1}$$

Es existieren also mit einer Abweichung von $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$ nur noch $4 \times 9 \times 2 = 72$ Summationsbanden. 36 von diesen liegen auf der hochenergetischen Seite der OH Bande, die anderen 36 auf der hochenergetischen Seite der OD Hauptbande. Wegen der Vielzahl der Summationsbanden wird darauf verzichtet sie tabellarisch darzustellen.

Im Fall der gemischten Dotierung können folgende Doppelzentren entstehen:

- a) OH/OH b) OD/OD c) OH/OD bzw. OD/OH

Man erwartet deshalb, daß für ZnO:Cu:H:D ein Linienspektrum auf der hochenergetischen Seite der OH Hauptbande ("Bande HI bei $3191,8 \text{ cm}^{-1}$ ") und gleichzeitig ein Linienspektrum auf der hochenergetischen Seite der OD Hauptbande ("Bande DI bei $2378,9 \text{ cm}^{-1}$ ") gemessen wird. Die beiden Linienspektren müssen eine Überlagerung der Spektren der Doppelzentren sein, die unter a) bis c) genannt sind.

Wie in Abschn.5.2.1 dargestellt wurde, wird im Rahmen der Meßgenauigkeit mit Ausnahme von 4 Linien im Fall der gemischten Dotierung das "reine" H-Spektrum und das "reine" D-Spektrum gleichzeitig beobachtet. Die 4 Nebenbanden, die nur bei gemischter Dotierung gemessen werden, sind in den folgenden Fig.38 und 39 als gestrichelte bzw. punktierte Nebenbanden gekennzeichnet. Die gestrichelt eingezeichneten Nebenbanden wurden an allen 6 gemischt dotierten ZnO:Cu Kristallen beobachtet, die punktierten dagegen jeweils nur an einem. Die Wellenzahldifferenzen dieser 4 Linien zur energetisch nächstgelegenen Hauptbande wurden (siehe Abschn. 5.2.1) wie folgt bestimmt:

Wellenzahldifferenz zur OH Hauptbande bei $3191,8 \text{ cm}^{-1}$	In Fig.38 und 39 gekennzeichnet durch	Wellenzahldifferenz zur OD Hauptbande bei $2378,9 \text{ cm}^{-1}$
175	gestrichelt	115
205	punktiert	257

Wenn bei gemischter Dotierung nur diese 4 "neuen" Linien beobachtet werden, obwohl, wie oben ausgeführt, jeweils 36 Summationsbanden für die OH/OD bzw. OD/OH Spektren existieren, muß die Mehrzahl aller 36 zugehörigen Summationsbanden im Rahmen der Meßgenauigkeit gleiche Frequenzen besitzen wie die Summationsbanden der OH/OH bzw. OD/OD Komplexe. Da das gemessene Spektrum diskrete aber energetisch relativ dicht liegende Nebenbanden zeigt, ist dies sehr wahrscheinlich.

In Fig.38 und 39 ist das für die Doppelzentren der Form OH/OD und OD/OH berechnete Spektrum dem gemessenen gegenüber gestellt.

Fig.38 zeigt das gemessene Spektrum um die Hauptbande HI. Fig.39 das um DI. Weichen die Frequenzen zweier berechneten Summationsbanden um etwa 4 cm^{-1} voneinander ab, so wird für diese beiden Summationsbanden eine Summationsbande in den Fig.38 und 39 eingezeichnet. Wie in den Fig.34 und 37 stellt also die Ordinate des berechneten Spektrums die "Häufigkeit" dar, mit der eine Frequenz mit einer Abweichung von etwa $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$ berechnet wird. Den Fig.38 und 39 entnimmt man, daß mit einer maximalen Häufigkeit von 3, nur 3 der berechneten Summationsbanden (Wellenzahldifferenzen: 8 cm^{-1} , 17 cm^{-1} , 224 cm^{-1}) energetisch nicht in der Nähe einer gemessenen Nebenbande liegen. Alle anderen berechneten Summationsbanden stimmen mit einer maximalen Abweichung von 5 cm^{-1} mit den gemessenen überein.

Die Mehrzahl aller berechneten Summationsbanden beschreibt die energetische Lage der nicht gesondert gekennzeichneten Nebenbanden, also die energetische Lage der Nebenbanden, die bei reiner und gemischter Dotierung gemessen werden.

Wie oben vermutet, ist also die Mehrzahl aller Summationsbanden der "gemischten" Doppelzentren im Rahmen der Meßgenauigkeit ununterscheidbar von den Summationsbanden der "reinen" Doppelzentren. Ausdrücklich sei betont, daß die energetischen Lagen der 4 Nebenbanden, die nur an den gemischt dotierten Kristallen beobachtet werden (gestrichelt gekennzeichnet), durch das berechnete Spektrum der gemischten Doppelzentren mit der relativ großen Häufigkeit von 5 richtig wiedergegeben werden.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß zur Berechnung des OH/OD bzw. OD/OH Spektrums kein frei wählbarer Parameter zur Verfügung steht, spricht diese Übereinstimmung für die Richtigkeit des für die Nebenbanden entwickelten Modells.

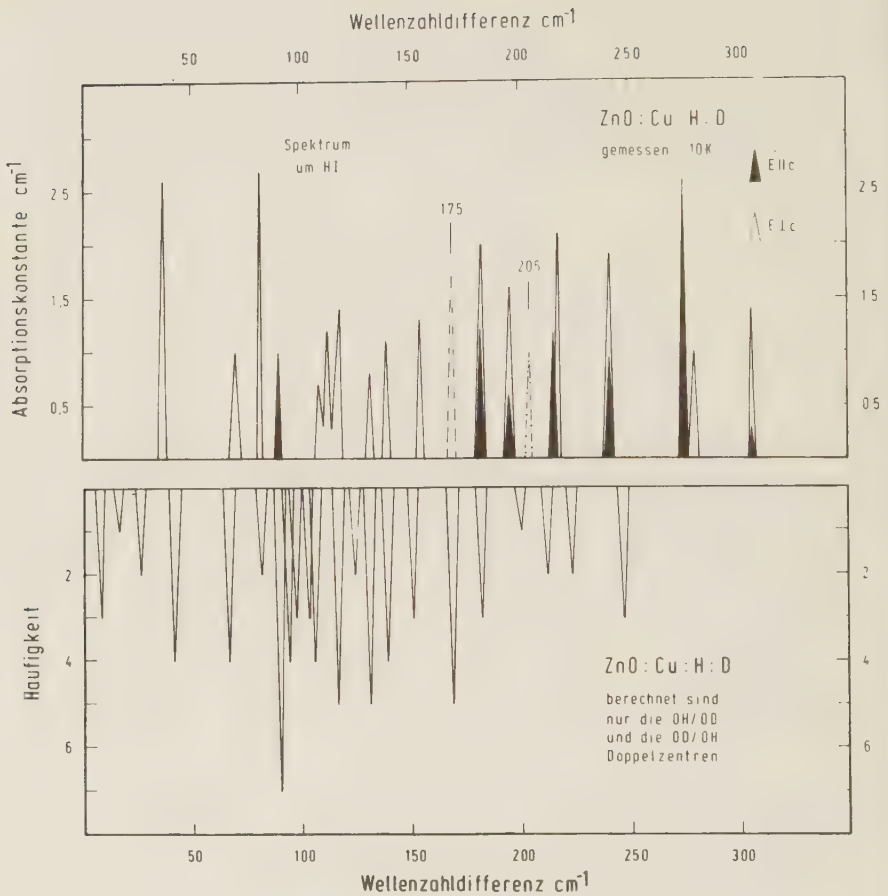


Fig.38: Das obere Teilbild zeigt das an ZnO:Cu:H:D gemessene Spektrum, das auf der hochenergetischen Seite der Hauptbande HI ($3191,8 \text{ cm}^{-1}$) liegt. Das Spektrum ist eine Überlagerung der Spektren der Doppelzentren OH/OH, OD/OD, OH/OD und OD/OH. Im unteren Teilbild sind - wegen der besseren Übersicht - nur die berechneten Spektren der OH/OD und OD/OH Doppelzentren dargestellt.

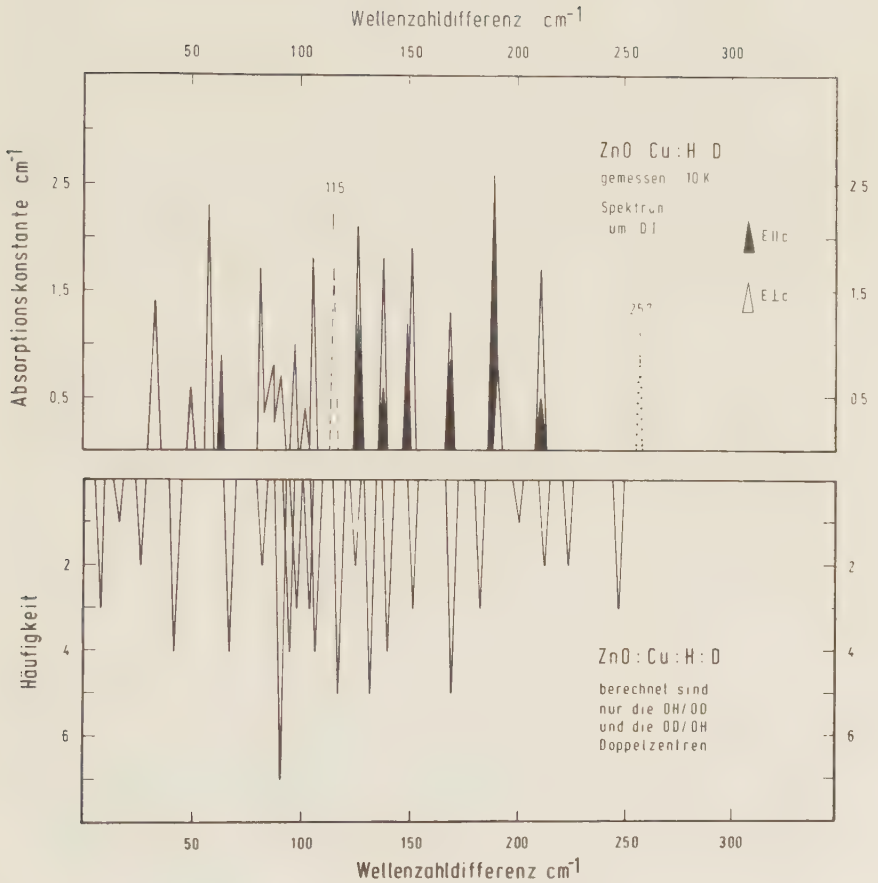


Fig. 39: Das obere Teilbild zeigt das an ZnO:Cu:H:D gemessene Spektrum, das auf der hochenergetischen Seite der Hauptbande DI ($2378,9 \text{ cm}^{-1}$) liegt. Das Spektrum ist eine Überlagerung der Spektren der Doppelzentren OH/OH, OD/OD, OH/OD und OD/OH. Im unteren Teilbild sind - wegen der besseren Übersicht - nur die berechneten Spektren der OH/OD und OD/OH Doppelzentren dargestellt.

5.2.4 Zusammenfassung des Modells der Nebenbanden

Für die Bildung der Hydroxyldoppelzentren ist ein Cu-Cu-Assoziat mit 2 Cu Atomen auf nächstbenachbartem Zn-Gitterplatz verantwortlich (siehe Fig.30).

Jede der beiden Cu Störstellen ermöglicht die Bildung je einer Hydroxylgruppe. Dieses Einzelzentrum kann, durch die Gitterstruktur bedingt, nur 4 diskrete Lagen einnehmen. Es existieren also $4 \times 4 = 16$ Doppelzentren. Auf Grund der Gittersymmetrie sind einige der 16 Doppelzentren äquivalent, so daß nur 9 nicht äquivalente Doppelzentren diskutiert werden müssen.

Bei entsprechender Dotierung können Doppelzentren der Form OH-OH, OD-OD und OH-OD gebildet werden. Durch die effektiven Ladungen q der Einzelzentren sind die ionischen Schwingungen der Einzelzentren gekoppelt. Für das Doppelzentrum werden die ionischen Normalschwingungen berechnet. Den Nebenbanden entsprechen binäre Summationsbanden der Normalschwingungen des Doppelzentrums.

Das ionische Potential jedes Einzelzentrums wird durch ein 3-dim Oszillatorpotential mit den Frequenzen ω_z , ω_x , ω_y beschrieben. Aus dem Modell der Hauptbande ist der numerische Wert von ω_z bekannt. Zur Berechnung der Normalschwingungen des Doppelzentrums stehen also die 3 Parameter ω_x , ω_y und q zur Verfügung. Auf Grund der Symmetrie einiger Doppelzentren kann gezeigt werden, daß die Größen ω_x und ω_y nur Werte annehmen können, die durch die Wellenzahldifferenzen der Nebenbanden zur Hauptbande vorgegeben sind. Da die Wellenzahldifferenzen experimentell bestimmbar sind, existiert für die numerischen Werte der Größen ω_x und ω_y nur ein diskreter Parametersatz.

Für den Fall der "reinen" Wasserstoffdotierung (OH-OH Doppelzentren) werden aus dem diskreten Parametersatz die optimalen Werte für ω_x und ω_y bestimmt. Über den Isotopieeffekt können dann die optimalen Parameter für den Fall der "reinen" Deuteriumdotierung (OD-OD- Doppelzentren) berechnet werden. Einziger frei wählbarer Parameter in beiden Fällen ist die effektive Ladung q . Sie ist für das OH Zentrum nur um 5% größer als für das OD Zentrum. Setzt man die Dielektrizitätskonstante $\epsilon = 1$, so entspricht der

aus der Anpassung bestimmten effektiven Ladung q ein durchaus vernünftiger Wert von

$$q = 0,28 e$$

e = Elementarladung

Die Berechnung der Normalschwingungen der OH/OD Doppelzentren können ohne einen weiteren Parameter durchgeführt werden, da die numerischen Werte für w_x , w_y und q aus den Fällen der "reinen" Dotierung bekannt sind.

Da 9 nicht äquivalente Doppelzentren existieren und jedes Doppelzentrum 6 Normalschwingungen besitzt, können entsprechend viele Summationsbanden gebildet werden.

Im Allgemeinen sind zufällig mehrere der den Summationsbanden zugeordneten Frequenzen mit einer Abweichung von 3 cm^{-1} einander gleich. Da die Halbwertsbreiten der gemessenen Nebenbanden 3 cm^{-1} betragen, liegen diese Abweichungen unter der Nachweisgrenze. Die Mehrzahl aller energetischen Lagen der gemessenen Nebenbanden wird deshalb durch eine "Häufung" von berechneten Frequenzen erklärt. Zusätzlich kann der Polarisationsgrad zweier Nebenbanden eindeutig erklärt werden.

Abschließend sei auf folgende Analogie hingewiesen:

In den II-VI Verbindungen-zu denen ZnO gehört-wird nach Band-Band Anregung in Emission ein Linienspektrum beobachtet (siehe z.B. 19), das elektronischen Rekombinationsprozessen zugeordnet wird, bei denen ein "Donator-Elektron" mit einem "Akzeptor-Loch" strahlend rekombiniert. Sind die Donatoren und Akzeptoren auf Gitterplatz eingebaut, so existieren durch die Gitterstruktur bedingt nur diskrete Lagen und damit diskrete Abstände für die Donator-Akzeptor Paare. Die bei der strahlenden Rekombination freiwerdende Energie ist im wesentlichen über das Coulombpotential eine Funktion des Abstandes zwischen ionisiertem Donator und ionisiertem Akzeptor. Die Emission besitzt demzufolge eine Linienstruktur über die die Donator-Akzeptor Paare entsprechend ihren Abständen klassifiziert werden können. ("Paarspektren")

Die Hydroxyldoppelzentren in $\text{ZnO}:\text{Cu}$ können ebenfalls durch die Gitterstruktur bedingt nur diskrete Lagen einnehmen. Im wesentlichen bestimmt der diskrete Satz der möglichen Gleichgewichtsabstände die Frequenzen der Normalschwingungen und da mit das Linienspektrum der Nebenbanden.

Die in dieser Arbeit identifizierten OD/OD , OH/OH und OH/OD Doppelzentren , deren Spektren in Absorption beobachtet wurden, stellen also in gewisser Weise das ionische Analogon zu den Donator - Akzeptor Paaren dar.

6. Gesamtzusammenfassung

An kupferdotierten ZnO Einkristallen, die zusätzlich mit Wasserstoff (Deuterium) dotiert wurden, beobachtet man im infraroten Spektralbereich um $3,1\mu$ ($4,2\mu$) ein diskretes Absorptionslinienspektrum.

Von den insgesamt 19 Absorptionsbanden dominiert hinsichtlich ihrer Absorptionskonstanten die niederenergetischste ("Hauptbande"). Die anderen 18 Absorptionsbanden liegen energetisch nicht äquidistant auf der hochenergetischen Seite der Hauptbande ("Nebenbanden").

Der Hauptbande entspricht die Anregung einer ionischen Schwingung eines OH(OD) Komplexes. Die Dipolachsen der Hydroxylgruppen liegen in Richtung der Tetraederbindungsachsen. Für die Bildung der OH(OD) Komplexe ist die Existenz einer isolierten Cu Störstelle auf Zn-Gitterplatz Voraussetzung.

Cu-Cu Assoziate bei denen die beiden Kupferatome auf nächstbenachbartem Zn-Gitterplatz eingebaut sind, ermöglichen bei entsprechender Dotierung die Bildung von OH-OH, OD-OD bzw. OH-OD Komplexen. Das in dieser Arbeit entwickelte Modell ordnet dem Spektrum der Nebenbanden die optische Anregung von binären Summationsbanden ionischer Normalschwingungen dieser Doppelzentren zu. Die Hydroxylkomplexe können durch die Gitterstruktur bedingt nur diskrete Lagen einnehmen. Im wesentlichen bestimmt der diskrete Satz der möglichen Gleichgewichtsabstände die Frequenzen der Normalschwingungen und damit das Linienspektrum der Nebenbanden.

Literaturverzeichnis

- 1) Wagner P., Helbig R., J.Phys.Chem.Sol. 35, 327 (1974)
- 2) Helbig R., J.Crystal Growth 15, 25 (1972)
- 3) Bogner G., Mollwo E., J.Phys.Chem.Sol.6, 2/3, 136 (1957)
- 4) Bogner G., J.Phys.Chem.Sol.19, 3/4 235 (1960)
- 5) Müller G., Helbig R., J.Phys.Chem.Sol.32, 1971 (1970)
- 6) Zwingel D., phys.stat.sol.(b) 67, 507 (1975)
- 7) Mollwo E., Müller G., Zwingel D., Solid State Comm.15, 1475 (1974)
- 8) Weakliem H.A., J.Chem.Phys.36, 8, 2117 (1962)
- 9) Broser I., Schulz M.H., Solid State Comm.7, 651 (1969)
- 10) R.E.Dietz, H.Kamimura, M.D.Sturge, A.Yariv, Phys.Rev.132, 1559 (1963)
- 11) C.A.Bates, Proc.Phys.Soc.83, 465 (1964)
- 12) W.E.Hayston, J.Phys. (1 810/1968)
- 13) M.de Wit und A.R.Reinberg, Phys.Rev.163, 261 (1973)
- 14) A.Hausmann u. P.Schreiber, Solid State Comm.7, 631 (1969)
- 15) Broser I. u. M.Schulz, Z.Phys.254, 36 (1972)
- 16) Dingle R., Phys.Rev.Lett.23, 579 (1969)
- 17) Müller G., Erlanger Dissertation (1974)
- 18) Mollwo E., Z.Physik 138, 478 (1954)
- 19) J.J.Hopfield, D.G.Thomas, M.Gersshon, Phys.Rev.Lett.10, 162 (1963)
- 20) F.E.Williams, J.Phys.Chem.Sol.12, 265 (1959)
- 21) JUPAC "Tables of Wavenumbers for the Calibration of IR Spectrometers", Butterworth (1961)
- 22) Hvedstrup Jensen G., Proceedings of the Twelfth International Conference on the Physics of Semiconductors, July 15-19, 1974 Stuttgart
- 23) Thomas D.G., Lander J.J., J.Chem.Phys.25, 1136 (1956)
- 24) Hutson A.R., Phys.Rev.108, 222 (1957)
- 25) Kohlrausch K.W.F., Der Smekal-Ramaneffekt, Julius Springer Verlag Berlin 1938
- 26) J.F.Scott, Phys.Rev.B, 2, 1209 (1970)
- 27) T.C.Damen, S.P.S.Porto, B.Tell, Phys.Rev.142, 570 (1965)

- 28) C.A.Arquello, D.L.Rousseau, S.P.S.Porto, Phys.Rev.181, 1351
(1968)
- 29) G.Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure
- 30) Max Born, Optik, Springer Verlag 1972
- 31) Lüth H., phys.stat.sol.33, 267 (1969)
- 32) Flügge S., Rechenmethoden der Quantentheorie,
Heidelberger Taschenbücher, Springer Verlag 1965
- 33) Dexter D.L., Phys.Rev.101, 48 (1956)
- 34) Mollwo E., Z.f.Angew.Phys.6, 257 (1954)
- 35) Bond W.L., J.Appl.Phys.36, 1674 (1965)
- 36) Freund F., Solid State Comm.20, 237 (1976)
- 37) Chakraborty D., Lehmann G., phys.stat.sol.(a) 34, 467, (1976)
- 38) Eischens R.P., Phiskin W.A., Low M.J.D., J.Catalysis 1, 180
(1962)
- 39) Herzberger G., "Spectra of Diatomic Molecules", Van Nostrand
Comp. Toronto (1965)
- 40) Phillips J.C., Rev.mod.phys.42, 317 (1970)
- 41) Pauling L., The Nature of the Chemical Bond (1939)
- 42) Henderson A., J.Chem.Phys.55, 3519 (1971)
- 43) Cotton A.F., Wilkinson G., "Advances Inorganic Chemistry"
John Wiley New York 1966
- 44) Zwingel D., J.Luminescence, 5, 385 (1972)
- 45) Zwingel D., Gärtner F., Solid State Comm.14, 45 (1974)
- 46) Schirmer O.F., J.Phys.Chem.Sol.29, 1407 (1968)
- 47) Pohl R.W., Optik und Atomphysik, Springer Verlag 1976
- 48) Kleber W., Einführung in die Kristallographie,
VEB Verlag Technik Berlin 1959
- 49) Hewat A.W., Solid State Comm.8, 187 (1970)
- 50) Thoma K., Dorner B., Duesing G., Wegener W.,
Solid State Comm.15, 1111 (1974)
- 51) Wegener W., Hautecker S., Phys.Lett.31A, 2 (1969)
- 52) Bilz H., Strauch D., Fritz B., J.Phys.(Paris) 21
Suppl.C 2-3 (1966)
- 53) Lüth H., Solid State Comm.7, 585 (1969)
- 54) Lüth H., Heiland G., Solid State Comm.5, 199 (1967)
- 55) Montroll E.W. and Potts R.B., Phys.Rev.100, 525 (1955)
- 56) Masamichi T., Akiyoshi W., J.Chem.Phys.48, 2615 (1967)
- 57) siehe 29)
- 58) Hewlett Packard 9820 A Calculator, 9820 A Math Pac
Programm in Section I 5

- 59) Hewlett Packard 9820A Calculator; 9820A Math Pac
Programm in Section I 9
- 60) Berkeley Physik Kurs, Band I, Mechanik, Vieweg Verlag 1975
- 61) Morse P.M., Phys.Rev.34, 57 (1929)
- 62) R.Martens, F.Freund, phys.stat.sol.(a) 37, 97 (1976)

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung von Herrn Prof.Dr.E.Mollwo. Für sein stetes, engagiertes Interesse an ihrem Fortgang und für seine Unterstützung bei der Diskussion der Ergebnisse danke ich ihm sehr.

Die verwendeten $\text{ZnO}:\text{Cu}$ Kristalle wurden am hiesigen Institut von Herrn Dr.R.Helbig gezüchtet.

Die Ramanmessungen wurden am Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen durchgeführt. Für ihre Unterstützung bei diesen Messungen bedanke ich mich bei Prof.Dr.Breitinger und Dr.U.Kristen.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte die Arbeit durch Leihgaben.

Die Firmen Perkin-Elmer, Siemens und Sylvania stellten kostenlos Forschungsmaterial zur Verfügung.

Lebenslauf

Ich, Franz-Georg Gärtner, wurde am 31.3.48 als zweites Kind der Eheleute Georg Gärtner und Ingeborg Gärtner, geb.Wetz in Bad Neustadt/Saale geboren.

Von 1954 bis 1958 besuchte ich die Volksschule und trat anschließend in das Mathematisch-Naturwissenschaftliche Dürer Gymnasium in Nürnberg ein, an dem ich im Juli 1967 die Reifeprüfung ablegte. Im Oktober 1967 immatrikulierte ich mich an der Universität Erlangen-Nürnberg für das Fach Physik.

Die Vordiplomprüfung für Physik bestand ich im Februar 1970.

Von April 1972 bis Februar 1974 arbeitete ich an meiner Diplomarbeit im Institut für angewandte Physik an der Universität Erlangen-Nürnberg unter Leitung von Herrn Prof.

Dr.E.Mollwo.

Die Diplomhauptprüfung in Physik legte ich im Februar 1974 ab. Seit Juli 1974 bin ich als Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten am obengenannten Institut tätig. Im September 1974 heiratete ich die Beschäftigungstherapeutin Brigitte Herbstleb. Unsere Tochter Sabine wurde im März 1977 geboren.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990